

Université du Québec

INRS-ETE

**Influence des macrophytes sur la production du
mercure gazeux dissous dans le marais de la baie**

St-François

(lac St-Pierre, Québec, CANADA)

Par

Jérôme Laroulandie

Mémoire présenté pour l'obtention du grade de

Maîtrise ès Science en science de l'eau

Jury d'évaluation

Président du jury
et examinateur interne

Jean-Christian Auclair
INRS-ETE Université du Québec

Examineur externe

Antonella Cattaneo
Département des sciences biologiques
Université de Montréal

Directeur de recherche

Marc Amyot
Département des sciences biologiques
Université de Montréal
INRS-ETE Université du Québec

Résumé

Dans les marécages, la présence de macrophytes et d'organismes associés peut influencer le cycle du mercure selon trois voies : 1) favoriser les conditions de méthylation du mercure par les bactéries et les épiphytes ; 2) promouvoir les conditions de réduction du Hg (II) en Hg (0) volatile par les bactéries, les macrophytes ou les épiphytes associées ; 3) affecter le budget régional du Hg à leur mort, transférant le Hg particulaire lors de marnage.

Dans le contexte du rôle des macrophytes dans la production du mercure dissous gazeux (MGD, formé principalement de Hg^0), le premier objectif de l'étude était d'établir si les bancs de macrophytes *in situ* sont des sites producteurs de MGD. Nous avons conduit nos études à la baie St. François, un marécage du lac St-Pierre, lac fluvial du fleuve St-Laurent. Les profils en profondeur de MGD ont été mesurés dans trois types de macrophytes (plantes émergentes, flottantes et submergées) et une zone sans macrophytes. Deuxièmement, pour affiner la compréhension de l'influence des macrophytes submergées, des expériences en bouteilles ont été réalisées avec des branches de *Ceratophyllum* sp. disposées dans des échantillons d'eau de surface incubées au soleil ou au noir.

L'étude *in situ* des différents bancs de macrophytes suggère que les concentrations de MGD sont influencées au cours de la saison par la l'intensité lumineuse, la pénétration lumineuse, l'oxygène, le carbone organique et le type de macrophyte.

Les expériences d'incubation nous ont montré le rôle inattendu de *Ceratophyllum* sp.. En effet les incubations au soleil ou au noir ont montré que *Ceratophyllum* sp. serait capable de freiner la production de MGD en adsorbant ou absorbant le Hg(II) et de diminuer la quantité de MGD dans l'eau en oxydant, en adsorbant ou absorbant le Hg^0 .

Les mesures *in situ* et les incubations de sédiments ont montré le potentiel réducteur des sédiments dans une eau anoxique. Ce potentiel semble impliquer les processus abiotiques de réduction (influence des surfaces) et les processus biotiques (bactéries).

À la famille qui m'accompagne

Remerciements

Je voudrais remercier mon directeur de recherche pour son support scientifique et pour la confiance qu'il m'a accordé en me proposant de faire ma maîtrise dans le cadre du projet COMERN. Merci aussi à Jean-Christian Auclair pour ses conseils techniques et scientifiques qui ont permis d'affiner certaines acquisitions de données.

Merci beaucoup à Édenise Garcia pour son inconditionnelle aide sur le terrain et ses innombrables conseils scientifiques. Elle a su en toutes circonstances venir chercher le meilleur de moi-même par son énergie, sa bonne humeur et son expérience. Encore merci Édenise.

Merci pour leur soutien technique et moral sur le terrain à Xavier De Saint Simon, mon ami, Stéphanie Hamelin et son équipe de stagiaires et aussi Guillaume, Hélène, Nicolas et Gérôme. Sans vous le transport de tout le matériel nécessaire sur le lieu d'échantillonnage et la prise d'échantillons ne seraient pas encore fini.

Merci à toute l'équipe du laboratoire de l'INRS-ETE pour leur aide au laboratoire (Pauline, Michelle, Lyse et Sébastien) et sur le terrain (René).

Enfin merci pour le soutien moral de mes parents, de ma grand-mère et de mes amis en France et au Québec.

Merci à vous Tous.

"Tu seras un homme, mon fils "(Rudyard Kipling)

Si tu peux voir détruit l'ouvrage de ta vie
Et sans dire un seul mot te mettre à rebâtir,
Ou perdre en un seul coup le gain de cent parties
Sans un geste et sans un soupir ;

Si tu peux être amant sans être fou d'amour,
Si tu peux être fort sans cesser d'être tendre,
Et, te sentant haï, sans haïr à ton tour,
Pourtant lutter et te défendre ;

Si tu peux supporter d'entendre tes paroles
Travesties par des gueux pour exciter des sots,
Et d'entendre mentir sur toi leurs bouches folles
Sans mentir toi-même d'un mot ;

Si tu peux rester digne en étant populaire,
Si tu peux rester peuple en conseillant les rois,
Et si tu peux aimer tous tes amis en frère,
Sans qu'aucun d'eux soit tout pour toi ;

Si tu sais méditer, observer et connaître,
Sans jamais devenir sceptique ou destructeur,
Rêver, mais sans laisser ton rêve être ton maître,
Penser sans n'être qu'un penseur ;

Si tu peux être dur sans jamais être en rage,
Si tu peux être brave et jamais imprudent,
Si tu sais être bon, si tu sais être sage,
Sans être moral ni pédant ;

Si tu peux rencontrer Triomphe après Défaite
Et recevoir ces deux menteurs d'un même front,
Si tu peux conserver ton courage et ta tête
Quand tous les autres les perdront,

Alors les Rois, les Dieux, la Chance et la Victoire
Seront à tous jamais tes esclaves soumis,
Et, ce qui vaut mieux que les Rois et la Gloire
Tu seras un homme, mon fils.

Merci Xavier de m'avoir fait découvrir ce texte dans des moments difficiles.

tiré de *Si : Tu seras un homme, mon fils* de Guillaume Reynard, éditions *Flammarion*, ISBN 2-08160952-5

Table des matières

Résumé	iii
Remerciements	v
1 Introduction.....	1
1.1 Contexte historique	1
1.2 Cycle global du Hg.....	3
1.2.1 Spéciation du Hg en milieu aquatique.....	5
1.2.2 Devenir du Hg en milieu aquatique	5
1.2.3 Échanges du Hg aux interfaces	6
1.2.3.1 Échanges aux interfaces eau/air	6
1.2.3.2 Échanges aux interfaces végétation/air	7
1.2.4 Production du Hg ⁰	9
1.2.4.1 Production du Hg ⁰ dans les eaux oxiques	10
1.2.4.1.1 Réduction abiotique.....	11
1.2.4.1.2 Réduction biotique	12
1.2.4.2 Production du Hg ⁰ dans les eaux anoxiques.....	15
1.2.4.3 Ré-oxydation du Hg ⁰	15
1.3 Cycle local du Hg dans les zones humides	17
1.3.1 Les entrées:.....	18
1.3.2 Les sorties:.....	20
1.4 Interactions macrophytes et métaux	23
1.4.1 Mise en évidence de la prise en charge des métaux par les plantes aquatiques. 23	
1.4.2 Mécanisme de prise en charge et molécules intervenantes.....	25
1.5 Lieu de l'étude : Lac Saint-Pierre	26
1.5.1 Une large plaine inondable.....	27
1.5.2 Importance des zones humides du lac Saint-Pierre	30
1.5.3 Le marécage de la baie Saint-François	30
2 Objectifs	30
3 Matériel et méthodes	32
3.1 Lavage ultra-propre.....	32
3.2 Analyse du Hg élémentaire et autres formes de Hg.....	32
3.3 Profils spatio-temporelles des concentrations de Hg élémentaire.....	35
3.4 Expériences d'incubation.....	35
3.5 Mesures auxiliaires.....	37
4 La production du mercure gazeux dissous (MGD) dans le marais de la baie St- François (lac St-Pierre)	39
4.1 Les limites de la photoproduction du MGD.....	39
4.1.1 Atténuation de la lumière dans la colonne d'eau et MGD.....	39
4.1.2 Atténuation de la lumière sous un banc de macrophytes et production de MGD 41	
4.2 La production de MGD dans un banc de <i>Ceratophyllum</i> sp.	45
4.2.1 La photoproduction du MGD en surface.....	45
4.2.2 Autres variables influençant la production du MGD en profondeur dans un banc de <i>Ceratophyllum</i> sp.	49

4.2.2.1	Septembre 2002.....	50
4.2.2.2	Novembre 2002.....	54
4.2.2.3	Avril 2003	57
4.2.2.4	Juin 2003	59
4.2.3	Production du MGD au-dessus des sédiments	62
4.3	Résumé de la partie I.....	63
5	La production du mercure gazeux dissous en incubation	64
5.1	La lumière comme facteur de production du MGD	64
5.1.1	Effet de l'intensité lumineuse sur la production de MGD	64
5.1.2	Effet de la qualité lumineuse sur la photoproduction	66
5.2	Les macrophytes comme facteur de production du MGD	68
5.2.1	Influence de <i>Ceratophyllum</i> sp. et des épiphytes associées sur la production de MGD.....	68
5.2.2	Influence de <i>Ceratophyllum</i> sp. et des épiphytes dissociées sur la production de MGD.....	74
5.2.3	Influence de <i>Ceratophyllum</i> sp. et des épiphytes associées inoculées avec du méthylmercure sur la production de MGD.....	79
5.3	Les sédiments comme facteur de production de MGD.....	82
5.4	Résumé de la partie II	84
6	Conclusions et perspectives	85
	Références	87

Liste des figures

Figure 1: Comparaison des émissions anthropiques de Hg total de 1990 et 1995 (émissions en tonnes, la couleur verte indique une réduction et la couleur rouge une augmentation)	3
Figure 2: Schéma des principaux chemin et processus physico-chimiques contrôlant le flux de Hg ⁰ à l'interface feuille-atmosphère (traduit de Leonard et al., 1998)	9
Figure 3: Mécanisme enzymatique de résistance bactérien au Hg (traduit de Robison et Tuovinen, 1984)	14
Figure 4: Réactions de production et d'oxydation du Hg ⁰ (Zhang et al. 2001, Lalonde et al. 2001 et Siciliano et al. 2002)	17
Figure 5: Voies de transport dans un marais (Zillioux et al., 1993)	18
Figure 6 : Cycle biogéochimique du Hg dans un marécage	22
Figure 7: Types de macrophytes et disposition dans un marécage	25
Figure 8: Schéma d'une cellule végétale	26
Figure 9: Bathymétrie du lac St-Pierre (site Internet; Environnement Canada)	27
Figure 10: Aire inondable du lac St-Pierre (site Internet : Saint-Laurent Vision 2000)	28
Figure 11: Étagement végétal des plaines inondables du lac Saint-Pierre (source Internet; Saint-Laurent Vision 2000).	29
Figure 12: Photo d'un bulleur ambré et du générateur d'air modèle 1100 de Tekran®	33
Figure 13: Schéma de la ligne analytique avec double amalgamation	34
Figure 14: photos représentant les incubations d'eau et différents traitements (à droite des bouteilles en quartz et à gauche des bouteilles de téflon)	36
Figure 15: Profil de l'extinction lumineuse et du MGD (avril 2003)	39
Figure 16: Relation entre la concentration de MGD et l'énergie lumineuse dans la colonne d'eau (en avril).	40
Figure 17: Profils de l'extinction lumineuse et du MGD dans différents bancs de macrophytes (septembre 2002).	42
Figure 18: Photo représentant un banc de <i>Ceratophyllum</i> sp., de <i>Nenuphar</i> sp. et de <i>Scirpus</i> sp. en septembre 2002.	43
Figure 19 : Photos représentant un banc et une tige de <i>Ceratophyllum</i> sp.	44
Figure 20: Photographies des sites d'échantillonnage au cours de la saison 2002-2003 ...	45
Figure 21 : Paramètres influençant la production du MGD en milieu naturel.	47
Figure 22 : Distribution du MGD et de plusieurs variables dans la colonne d'eau d'un banc de <i>ceratophyllum</i> sp. et d'une zone sans macrophytes au mois de septembre 2002. .	53
Figure 23 Distribution du MGD et de plusieurs variables sous un couvert de glace aux sites précédemment étudiés.	56
Figure 24 Distribution du MGD et de plusieurs variables dans la colonne d'eau au mois d'avril 2003.	58
Figure 25 Distribution du MGD et de plusieurs variables dans la colonne d'eau au mois de juin 2003.	61
Figure 26: Compilation des concentrations en MGD à l'interface eau-sédiment en fonction de l'oxygène dissous.	62
Figure 27 : Évolution de la production de MGD en incubation au cours d'une journée. ...	65
Figure 28 : Discrimination de l'influence des rayonnements solaire sur la production de MGD pour une eau filtrée à 0.45 µm. Les barres d'erreurs représentent l'erreur type	

(N = 2 à 4). Les lettres sont le résultat d'un test ANOVA et représente des groupes non conformes.	67
Figure 29 : Évaluation de l'influence des macrophytes et épiphytes associées (M + É) sur les concentrations de MGD (une eau filtrée à 0.45 µm). Les barres d'erreurs représentent l'erreur type (N = 2 à 4). Les lettres sont le résultat d'un test ANOVA et représente des groupes non conformes.	69
Figure 30 : Évaluation de l'influence des macrophytes et épiphytes associées au noir sur les concentrations de MGD. Les barres d'erreurs représentent l'erreur type (N = 2 à 4). Les lettres sont le résultat d'un test ANOVA et représente des groupes non conformes.	71
Figure 31 : Évolution du MGD et du Hg total avec ou sans macrophyte et épiphytes associées.	73
Figure 32 : Influence de <i>Ceratophyllum</i> sp. et du complexe macrophytes-épiphytes sur la production du MGD (eau filtrée à 0.45 µm). Les barres d'erreurs représentent l'erreur type (N = 2 à 4). Les lettres sont le résultat d'un test ANOVA et représente des groupes non conformes.	75
Figure 33 : Influence de <i>Ceratophyllum</i> sp. sans épiphytes et des épiphytes isolées sur la production du MGD.	77
Figure 34 : Évolution de la photoproduction et de la prise en charge du MGD au cours d'une journée (eau filtrée 0.45 µm)	79
Figure 35 : Production de Hg° à partir de Methyl-Hg en présence ou non de <i>Ceratophyllum</i> sp. et des épiphytes associées (eau filtrée à 0.2 µm). Les barres d'erreurs représentent l'erreur type (N = 2 à 4). Les lettres sont le résultat d'un test ANOVA et représente des groupes non conformes.	81
Figure 36 : Influence des bactéries sur la production de MGD dans une solution d'eau et de sédiment anoxique. Les barres d'erreurs représentent l'erreur type (N = 3). Les lettres sont le résultat d'un test ANOVA et représente des groupes non conformes.	83
Figure 37 : Illustration de la production de MGD à la surface et des influences d'un banc de <i>Ceratophyllum</i> sp. sur la production du MGD (cas du marais de la baie St-François).	86

Liste des tableaux

Tableau 1: Émissions globales de Hg total provenant des sources anthropiques majeures en 1995 (en tonnes) (traduit de Pacyna et al., 2003).....	2
Tableau 2: Sources naturelles estimées de Hg émis au Canada (traduit de Richardson et al., 2003).	2
Tableau 3: Mécanismes de réduction biotique et abiotique.	10
Tableau 4: Drainage des rives Nord et Sud du lac St-Pierre.	27
Tableau 5: Données météorologiques au niveau du lac St-Pierre	48
Tableau 6: Moyenne des données de MGD dans un banc de <i>Ceratophyllum</i> sp. et dans la zone sans macrophytes au cours de la saison 2002-2003.....	50

Liste des équations

Équation 1: calcul de saturation (%S) du Hg^0 dans l'eau.....	6
Équation 2: Flux de Hg^0 à l'interface air/eau.....	7
Équation 3: Réduction du Hg(II) à partir de la matière organique exposée à la lumière. .	12
Équation 4: Réduction du Hg(II) à partir de radicaux organiques naturels libres.	12

1 INTRODUCTION

1.1 Contexte historique

Le mercure métallique serait parmi les premiers métaux utilisés par l'homme, connu depuis au moins 3500 av. J.C. Selon des données archéologiques, les Égyptiens et les Chinois auraient utilisé du minerai de mercure comme pigment de teinture.

Dans un domaine plus « scientifique », les alchimistes ont longtemps tenté de transmuter les métaux de base en or à travers l'action du mercure. Proche d'une réalité, le mercure servira finalement à purifier l'or pillé aux peuples indigènes des Amériques avant d'être envoyé en Espagne par les "conquistadores". Bon nombre de régions mexicaines sont encore contaminées par le mercure apporté d'Espagne.

Des signes d'effets toxiques reliés au mercure sont rapportés à travers l'histoire. Mais celui qui influencera le plus le monde scientifique fut l'accident de Minamata en 1956. L'empoisonnement de Minamata a permis aux chercheurs d'établir un lien direct entre les rejets de mercure et sa bioaccumulation au sein des communautés de poissons. Cette tragédie a jeté les bases des connaissances actuelles sur les effets d'un empoisonnement aigu au mercure.

Malgré tout, l'utilisation du mercure demeure dans notre société et les rejets (atmosphérique surtout) sont encore fréquents. Les émissions de mercure attribuables à l'intervention humaine sont soit « accidentelles », n'impliquant pas l'utilisation directe du mercure, soit « consécutive à l'utilisation délibérée de ce polluant » lors de la production de biens de consommations. La combustion de charbon, le raffinage de métaux (principalement le cuivre et le nickel), la production d'acier sont les exemples les plus significatifs de la première catégorie d'émission au Canada. Pour la seconde catégorie, le mercure est soit émit pendant le procédé de fabrication, soit lors de la mise au rebut d'objets contenant du mercure (les thermostats, les amalgames dentaires, les thermomètres,...).

Tableau 1: Émissions globales de Hg total provenant des sources anthropiques majeures en 1995 (en tonnes) (traduit de Pacyna et al., 2003).

Continents	Combustion immobile	Production de métal non-ferreux	Production d'acier et de fer	Production de ciment	Dépôt d'ordure	Total
Europe	185.5	15.4	10.2	26.2	12.4	249.7
Afrique	197.0	7.9	0.5	5.2		210.6
Asie	860.4	87.4	12.1	81.8	32.6	1074.3
Amérique du Nord	104.8	25.1	4.6	12.9	66.1	213.5
Amérique du Sud	26.9	25.4	1.4	5.5		59.2
Australie et Océanie	99.9	4.4	0.3	0.8	0.1	105.5
Total	1474.5	165.6	29.1	132.4	111.2	1912.8^a

^a En plus, 514 tonnes de Hg sont émises par d'autres sources anthropiques, incluant les usines chlor-alkali, la production d'or et d'autres utilisations divers.

Parallèlement à ces sources anthropiques directes, des apports peuvent provenir de sources naturelles (Tableau 2). Elles incluent les feux de forêt, les éruptions volcaniques (terrestre et océanique), l'érosion de sol, les émissions directes par les sols, les plantes et les surfaces aquatiques.

Tableau 2: Sources naturelles estimées de Hg émis au Canada (traduit de Richardson et al., 2003).

Sources	Moyenne 10 ⁶ kg.a ⁻¹
Sol et poussières transportés par le vent	0.0027
Embrun marin (Hg particulaire)	1.4 * 10 ⁻⁶
Poussières de météorite (Hg particulaire)	1.3 * 10 ⁻⁷
Feux de forêt et de broussailles (Hg ⁰)	2.3 * 10 ⁻⁴
Évasion du sol (Hg ⁰)	0.48
Évasion des eaux douces de surface (Hg ⁰)	0.0089
Évasion des eaux marines de surface (Hg ⁰)	0.027
Évasion de la végétation terrestre (Hg ⁰)	0.55
Total (Hg entrant par an)	1.1

De nombreux débats ont eu lieu au Canada en regard de la contribution relative du mercure de source naturelle par rapport aux émissions dans l'environnement dues à l'activité humaine. L'analyse de carotte de glace serait une mesure directe des dépôts atmosphériques historiques de mercure. Celles-ci indiqueraient que l'activité humaine aurait enrichi de 70 % les émissions naturelles de mercure ces 100 dernières années (Schuster et al., 2002). Mais des efforts importants montrent une diminution des apports

de Hg anthropique émis au Canada, aux États Unis et en Europe (Figure 1; Pacyna et *al.*, 2003).

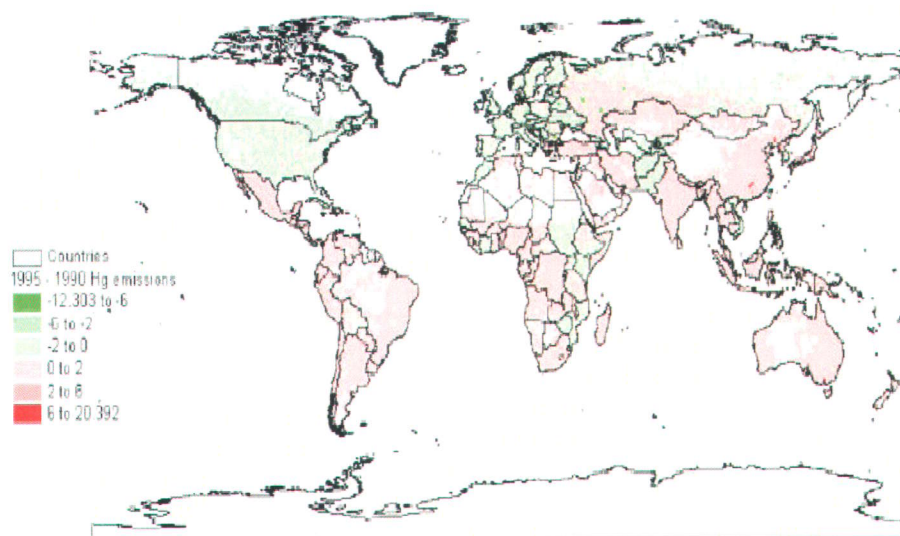


Figure 1: Comparaison des émissions anthropiques de Hg total de 1990 et 1995 (émissions en tonnes, la couleur verte indique une réduction et la couleur rouge une augmentation)

Mais la capacité du mercure à circuler dans l'environnement selon un cycle de déposition-ré émission vers l'atmosphère rend difficile la distinction entre les deux sources.

1.2 Cycle global du Hg

Le mercure est un élément métallique présent à l'état de traces dans la croûte terrestre, où on le retrouve sous la forme d'un minerai rouge-brun appelé "cinabre" (aussi connu sous l'appellation de sulfure naturel de mercure). C'est un élément assez rare puisqu'il ne représente qu'un dix millionième de la croûte terrestre. Comme tout élément chimique, la quantité de mercure présente sur Terre est immuable, c'est-à-dire que le mercure ne peut être créé ou détruit (sauf par une dégradation radioactive).

Le mercure se retrouve sous différentes formes dans l'environnement où il existe lié à d'autres éléments chimiques sous forme de sels (solides dans les sols ou dissous dans l'eau) et à l'état de vapeurs pures. Il entre également dans la composition de molécules

organiques contenues dans les terres humides, les sédiments et au sein d'organismes vivants. Le mercure présent dans l'environnement peut être transporté sur de grandes distances, soit par le déplacement des masses d'air ou par les cours d'eau.

Dans l'atmosphère, la forme prédominante du mercure est le Hg^0 (95 à 100% du Hg atmosphérique) (Fitzgerald et Mason, 1994). Sa constante d'Henry élevée ($7.1 \times 10^{-3} \text{ atm.m}^{-3}.\text{mol}^{-1}$; Iverfeldt et Persson, 1985) le rend très volatile et peu soluble dans l'eau. En revanche, le Hg(II) possède une forte affinité avec les surfaces et est très soluble dans l'eau du fait de sa constante d'Henry faible ($7.1 \times 10^{-10} \text{ atm.m}^{-3}.\text{mol}^{-1}$ pour HgCl_2 ; Lindqvist et Roghe, 1985).

Le Hg(II) est retrouvé dissous dans les gouttes d'eau constituant des nuages ou adsorbé à des particules, tels les aérosols (particules). Adsorbé ainsi à des particules, le Hg(II) se redépose rapidement, dans un rayon allant jusqu'à 50 kilomètres autour du point d'émission, phénomène appelé «dépôt local». En revanche, le Hg^0 émis ou produit dans l'atmosphère peut voyager pendant 6 à 12 mois avant d'être oxydé en Hg(II) (Schroeder et Munthe, 1998). Il peut alors parcourir de longues distances avant d'être déposé. Ce «dépôt régional» explique les concentrations élevées de mercure retrouvées dans la chair de poissons d'écosystèmes très éloignés de toutes sources de contaminations (Wren et al., 1991; Fitzgerald et al., 1998).

Le réservoir de Hg^0 atmosphérique est lentement ré-oxydé en Hg(II) principalement par l'ozone en phase gazeuse et aqueuse (Munthe 1992, Biswajit and Ariya 2004), par les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) en phase aqueuse (Lin and Pehkonen., 1997), par des composés tels OCl , HSO_3^- , Cl_2 (Seigneur et al., 1994), HNO_3 -ou H_2O_2 (Lin and Pehkonen., 1999). Dans les régions arctiques ou subarctiques, les radicaux issus du brome (Br et BrO) prennent une place importante dans ces processus d'oxydoréduction (Lindberg et al. 2002) Une partie du Hg(II) produit dans l'atmosphère est re-réduit par des mécanismes impliquant la photoréduction (Nriagu, 1994) ou des réactions en phase aqueuse avec des sulfites, SO_3^{2-} (Munthe et al., 1991).

Le retour du mercure atmosphérique sur la surface de la Terre se produit par dépôts secs (précipitation sous forme d'aérosols) ou humides (précipitation sous

forme de pluie et de neige). Une fois oxydé, 60 % du Hg(II) est déposé sur les milieux terrestres et 40 % dans les milieux aquatiques (Mason et al., 1994).

1.2.1 Spéciation du Hg en milieu aquatique

Le Hg dissous existe sous différentes formes: le Hg élémentaire (Hg^0), le Hg inorganique (Hg^{2+} complexé avec OH ou Cl^-), des complexes organiques (monométhylmercure CH_3Hg^+ , diméthylmercure $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}^0$, mercure lié au carbone organique dissous) et des thiocomplexes (HgS-R). Habituellement et particulièrement dans les systèmes stratifiés, le Hg^0 dissous dans l'eau est plus concentré à l'interface air/eau alors que les concentrations en Hg total et MeHg sont plus élevées près du sédiment. De plus, le Hg dans l'eau est complexé à des acides humiques (représentant 50 à 90 % du carbone organique dissous) et autres formes de matières organiques dissoutes (MOD). Cette association affecte le transport, augmentant la mobilité du Hg des sols et sédiments vers les rivières (Mierle and Ingram, 1991) et les lacs (Driscoll et al., 1995). Elle affecte aussi sa transformation en favorisant (Weber, 1993) ou en inhibant (Miskimmin et al., 1992; Barkay et al., 1997) la formation du MeHg. Et enfin elle limite la biodisponibilité du Hg(II) pour les bactéries méthylatrices et la biodisponibilité du CH_3Hg pour la bioaccumulation (Barkay et al., 1997; Choi et al., 1998).

La répartition du Hg entre la phase dissoute, colloïdale et particulaire varie dans l'espace, le temps et avec la profondeur de la colonne d'eau.

1.2.2 Devenir du Hg en milieu aquatique

Dans les lacs, les principaux mécanismes de perte sont la sédimentation et l'évasion ($[\text{Hg}^0]_{\text{eau}} \approx 5\%$ du $[\text{Hg}]_{\text{total}}$ et flux vers l'atmosphère $\approx 5 \text{ Mmol.an}^{-1}$). Dans l'océan, la sédimentation est moins importante alors que l'évasion est dominante ($[\text{Hg}^0]_{\text{aq}} \approx 60\%$ et flux $\approx 10 \text{ Mmol.an}^{-1}$; Morel et al., 1998). En eau douce comme en eau salée, le Hg peut prendre la forme d'un composé organique: le méthylmercure (MeHg). Le processus de méthylation exige une grande quantité d'énergie. Des mécanismes impliquant les microorganismes (bactéries sulfato-réductrices; Gilmour et al., 1997) ou les réactions photochimiques avec du COD (Lean et al., 2003) fournissent l'énergie pour la méthylation.

Si la sédimentation et l'évasion permettent au Hg de quitter la colonne d'eau, la méthylation l'intègre au vivant. Le MeHg intégré au premier maillon de la chaîne alimentaire (bactério-phytoplancton) va se bioaccumuler dans les individus et se bioamplifier le long de la chaîne trophique. En effet, le MeHg est très difficilement éliminé par les organismes. Il va s'accumuler dans les tissus adipeux et les muscles (bioaccumulation) et devenir une source de MeHg pour les prédateurs de l'ordre supérieur (bioamplification) ou pour les nécrophages (Sarica et *al.* In press 2004)

1.2.3 Échanges du Hg aux interfaces

L'évasion du Hg^0 vers l'atmosphère contribue à la diminution du Hg potentiellement méthyloable et bioaccumulable par les organismes aquatiques et terrestres (Fitzgerald, 1993 et Nriagu, 1994). De nombreux écosystèmes naturels émettent du Hg^0 , presque strictement sous forme de Hg élémentaire (Hg^0), tel que les eaux douces (Lindberg et *al.*, 1995), les océans et eaux salées (Mason et *al.*, 1994), les sols et la végétation (Lindberg et *al.*, 1995; Lindberg et *al.*, 2002), les zones humides (Lindberg et Zhang, 2000), la neige (Poissant, 2002) ainsi que les volcans (Varekamp et Buseck, 1986).

1.2.3.1 Échanges aux interfaces eau/air

Selon la loi de Fick (1855), le flux de matière est proportionnel et dirigé en fonction du gradient de concentration. Dans le cas du Hg^0 , on observe une émission des systèmes aquatiques vers l'atmosphère car les eaux de surface sont le plus souvent sursaturées (Ebinghaus et *al.*, 1999). Le degré de saturation du Hg^0 dans l'eau est calculé par la relation suivante :

$$\%S = \frac{[\text{Hg}]_{\text{eau}} \cdot H}{[\text{Hg}]_{\text{air}}} \times 100$$

Équation 1: calcul de saturation (%S) du Hg^0 dans l'eau

Où $[\text{Hg}^0]_{\text{aq}}$ et $[\text{Hg}^0]_{\text{air}}$ représentent la concentration en Hg élémentaire dans l'eau et dans l'air. La sursaturation est définie par un pourcentage supérieur à 100 de %S.

Selon la thermodynamique, l'échange air/eau est gouverné par la loi de Henry ($[\text{Hg}^0]_{\text{aq}}/[\text{Hg}^0]_{\text{air}} = H$), où H est le coefficient de la loi d'Henry dépendant de la température. L'échange est contrôlé par différents paramètres, incluant des processus physiques liés à la diffusion du Hg^0 dans la colonne d'eau et aux échanges à l'interface air/eau, ainsi qu'à des processus biogéochimiques de production et de consommation du Hg^0 (Zhang et al., 2000).

Le flux de Hg^0 à l'interface air/eau peut être calculé selon le modèle bi-couche proposé par Liss et Slater (1974):

$$F_{\text{Hg}} = K_{ol} \left([\text{Hg}]_{\text{eau}} - \frac{[\text{Hg}]_{\text{air}} RT}{H} \right)$$

Équation 2: Flux de Hg^0 à l'interface air/eau

Où K_{ol} est le coefficient de transfert de masse, R est la constante des gaz parfaits et T est la température à l'interface air-eau et H est le coefficient de la loi d'Henry.

Le modèle de la double couche exprime l'existence d'une couche intercalaire qui augmente la résistance du transfert de Hg^0 . Plus la couche est mince plus l'échange air/eau augmente. Conséquemment, des facteurs météorologiques tels la turbulence de l'air et la vitesse du vent contribuent à diminuer la couche intercalaire et favorisent la perte de Hg hors des surfaces d'eau (Ebinghaus et al., 1999). Les vagues accroissent la surface d'eau exposée à l'air, ce qui augmente le flux de Hg vers l'atmosphère (Baeyens et al., 1991).

1.2.3.2 Échanges aux interfaces végétation/air

Encore peu d'études montrent l'importance des flux au-dessus de la végétation. Cependant, des études en milieux terrestres et aquatiques ont montré l'existence d'un échange de Hg^0 entre la végétation et l'atmosphère (Poissant et al., 2003 ; Hanson et al., 1995 ; Leonard et al., 1998; Lindberg , 1996).

Les facteurs les plus importants qui gouvernent le flux de Hg^0 des plantes vers l'atmosphère sont la concentration en Hg du sol ou du sédiment, la surface des feuilles, la température et l'illumination (Kozuchowski et Jonhson 1978; Leonard et *al.*, 1998). Hanson et *al.* (1995) montrent que le flux peut être bidirectionnel : la déposition du Hg est prédominante quand la concentration en Hg^0 est élevée dans l'atmosphère tandis que l'émission apparaît quand la concentration ambiante est faible. La direction du flux et son importance sont donc déterminées par la concentration ambiante de Hg^0 (étude réalisée avec des sols peu contaminés : $<1\mu\text{g/g}$). Leonard et *al.* (1998) a déterminé l'influence de la température et de l'illumination sur le control du flux de Hg^0 ainsi que mis en évidence la relation entre la conductance des stomates et le flux de Hg de la feuille.

Physiologiquement Kozuchowski et Jonhson (1978) et Leonard et *al.* (1998) montrent l'importance de la transpiration au niveau des stomates dans le transfert du Hg^0 . Lindberg et *al.* (2002) observent une forte corrélation ($R^2=0.55$) entre le flux de Hg^0 et le flux de vapeur d'eau. Pour cette raison la transpiration est suggérée comme processus intervenant dans l'émission de Hg^0 par la végétation, originellement proposé par Kothny (1973), et mesuré pour la première fois sur des plantes terrestres par Hanson et *al.* (1995).

Les mesures au noir montrent des flux réduits de Hg^0 (Hanson et *al.*, 1995; Du et Fang, 1982; Browne et Fang, 1978). Ces auteurs concluent que la diminution des flux de Hg^0 au noir est liée à la réduction de la conductance des stomates et au métabolisme lumino-dépendant des cellules mésophylles de la feuille. Du et Fang (1983) ont établi une relation entre l'activité de la catalase et la prise en charge du Hg par la feuille. Mais Hanson et *al.* (1995) observent qu'avec des concentrations de Hg^0 élevées dans l'air, il y a une prise en charge de Hg^0 significative. Il semble approprié de conclure que le métabolisme du Hg^0 dans la feuille n'est pas entièrement lumino-dépendant et donc pas seulement lié à des processus photosynthétiques.

Leonard et *al.* (1998) remarquent aussi que la température et l'illumination ont une influence marquée sur le flux de Hg^0 des plantes comme observé par Gustin et *al.*, (1997) sur le sol. L'effet de la lumière sur le flux de Hg^0 serait lié à un processus photochimique commun à la surface du sol et des feuilles, i.e. la transformation de la lumière en chaleur. Enfin, ils déterminent que la concentration en CO_2 ambiante n'influence pas significativement le flux de Hg^0 . Ils proposent que le flux de Hg^0 soit dépendant de processus physiologiques opérants à la surface des cellules mésophylles à l'intérieur d'une feuille. (Figure 2).

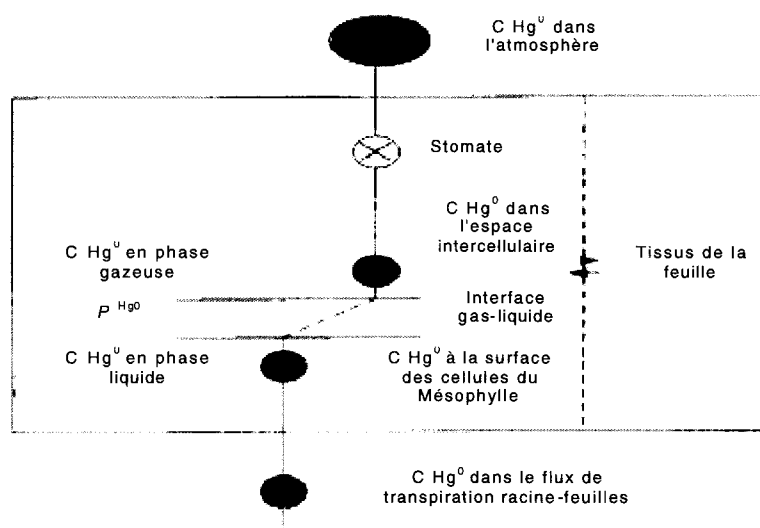


Figure 2: Schéma des principaux chemins et processus physico-chimiques contrôlant le flux de Hg^0 à l'interface feuille-atmosphère (traduit de Leonard et *al.*, 1998)

Poissant et *al.*, (2003 et 2004) suggèrent que les macrophytes émergées puissent directement prendre en charge le Hg(II) et rejeter le Hg^0 durant la journée à travers les stomates. Cela suggère un bio-transfert (conversion) entre le Hg(II) et le Hg^0 et donc l'intervention d'un processus d'oxydoréduction lumino-dépendant au sein de la feuille qui transfère deux électrons au Hg(II) .

1.2.4 Production du Hg^0

Le Hg^0 peut quitter les milieux aquatiques et terrestres e.g. les lacs, les océans, les sols. Mais tous les mécanismes ne sont pas bien élucidés. Le Tableau 3 présente une partie des études réalisées sur la réduction du Hg .

Tableau 3: Mécanismes de réduction biotique et abiotique.

Mécanismes	Références
Réduction biotique	
Réduction photobiologique par une algue	Ben-Bassat et Mayer, 1978
Réduction biologique par bactéries aérobiques et anaérobiques	Oremland et <i>al.</i> , 1991
Réduction biologique par le gène <i>mer-A</i>	Nazaret et <i>al.</i> , 1994
Réduction biologique non spécifiée	Vandal et <i>al.</i> , 1995
Réduction biologique par bactéries hétérotrophes et possiblement par phytoplancton et cyanobactéries	Mason et <i>al.</i> , 1995; Siciliano et <i>al.</i> , 2002
Réduction abiotique	
Réduction abiotique en présence d'acides humiques et fulviques	Alberts et <i>al.</i> , 1974
Réduction directe du Hg(II)	Mason et Fitzgerald, 1993
Photoréduction abiotique	Amyot et <i>al.</i> , 1994; 1997;
Photoréduction du Hg(II) en présence de Fe(III)	Zhang et <i>al.</i> , 2001
Photolyse directe du Hg(II) en Hg ⁰	Xiao et <i>al.</i> , 1994
Photolyse directe du Hg(II) en présence de matières humiques	Xiao et <i>al.</i> , 1995
Photodégradation du méthyl-Hg	Suda et <i>al.</i> , 1993; Sellers et <i>al.</i> , 1996
Photoréduction en eau salée en présence de matières organiques dissoutes	Costa et Liss, 1999
Réduction au noir dans l'océan Atlantique	Lamborg et <i>al.</i> , 1999

Les deux champs d'étude présentés ne sont pas mutuellement exclusifs, les réductions biotique et abiotique peuvent coexister dans les mêmes compartiments de la colonne d'eau.

1.2.4.1 Production du Hg⁰ dans les eaux oxiques

Les concentrations en Hg⁰ dans les eaux naturelles sont typiquement comprises entre 10 fM et 1 pM. Habituellement, la concentration en Hg⁰ est plus élevée à l'interface air-eau, diminue avec la profondeur (Amyot et *al.*, 1994; Vandal et *al.*, 1995; Amyot et *al.* 1997) et atteint un maximum en été (Jacobs et *al.*, 1995). Cette sursaturation en eau de surface permet au Hg de quitter la colonne d'eau. Puisque le Hg(II) possède un potentiel d'oxydoréduction relativement élevé (+0.78 V), la réduction en milieux aqueux nécessite un apport important d'énergie. Comme présenté dans le Tableau 3, la réduction du Hg(II) en Hg⁰ peut être affectée par des processus biologiques et chimiques.

1.2.4.1.1 Réduction abiotique

Les nombreuses études en laboratoire et sur le terrain, accompagnées par l'observation de profils en profondeur et des variations saisonnières des concentrations en Hg^0 , nous procurent des indices supplémentaires sur les mécanismes de production du Hg^0 .

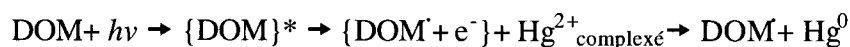
En milieu naturel, la production de Hg^0 est liée à la photoréduction du Hg(II) dans les eaux de surfaces (Amyot et *al.*, 1994). La photoréduction inclut la photolyse directe, la photoréduction induite par la matière organique et par les particules inorganiques.

Dans la photolyse directe, le Hg(II) absorbe l'énergie solaire incidente et est réduit en Hg^0 . Kunkely et *al.*, (1997) propose que le photon absorbé initie une réaction de transfert d'électron en série avec comme accepteur final l'orbital 6s. Plusieurs espèces de Hg (inorganiques et organiques) peuvent absorber les radiations solaires (UV: 270-400 nm) et être réduites. Le rôle des particules semble être significatif dans la réduction (Fujita et *al.*, 1973). L'efficacité de la photoréduction dépend de la concentration en Hg(II) photo-réductible (Amyot et *al.*, 1997; Peretyazhko, 2002, thèse de doctorat). La production de Hg^0 suit un cycle journalier. Amyot et *al.*, (1997) montrent que le flux de Hg^0 augmente rapidement au lever du soleil pour atteindre un pic à midi et alors diminuer jusqu'au couché du soleil. Enfin, les auteurs montrent l'importance des UV-B dans la production de Hg^0 (UV-B explique 64-97 % du Hg^0 formé pour des eaux de lac et 33 % pour des eaux de marécage) et sa subséquente volatilisation dans l'atmosphère.

Allard et Arsenie, (1991) montrent la capacité de la matière organique dissoute, spécialement l'acide humique et fulvique, à réduire le Hg de façon abiotique. La réduction est limitée par les ions chlorure. Dans les lacs à forte concentration en matière organique dissoute, celle-ci semble agir comme inhibiteur de la production de Hg^0 , elle adsorbe les rayons ultra-violets (James et Birge, 1938) et augmente la complexation du Hg et diminue ainsi la photoréduction du Hg(II) (Amyot et *al.*, 1997). En revanche, Ravichandran et *al.* (2000) observent que la quantité de Hg^0 produite est indépendante de la quantité de matière organique (1-40 mg C/l) en solution, suggérant que la complexation avec la matière organique dissoute n'ait pas un effet significatif sur la réduction du Hg .

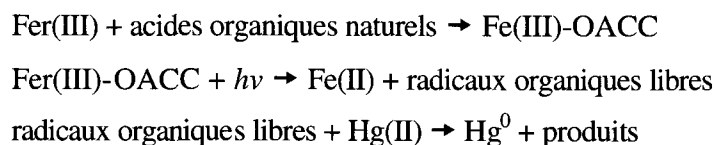
Cependant dans cette expérience, la pénétration de la lumière n'est pas suffisamment réduite par la matière organique dissoute car les bouteilles de quartz utilisées sont relativement étroites (Ravichandran, 2004).

Nriagu (1994), propose que la photoréduction du Hg puisse être indirectement dirigée par des réactions photoredox de la matière organique. En effet, la matière organique excitée par les radiations solaires peut libérer un électron ($\{DOM^+ + e^-\}$, Équation 3).



Équation 3: Réduction du Hg(II) à partir de la matière organique exposée à la lumière.

Zhang et Linberg (2001) explorent plus en détail les mécanismes de production du Hg^0 dans les eaux douces. Ils montrent que des radicaux organiques, produits de la photolyse des acides organiques liés au fer (Fer(III)-OACC), peuvent réduire le Hg(II) en solution (Équation 4).



Équation 4: Réduction du Hg(II) à partir de radicaux organiques naturels libres.

Enfin Matthiessen (1998) montre, en présence d'acide humique, que la quantité de Hg^0 produite augmente avec l'augmentation du pH, mais qu'elle n'est pas influencée par la concentration en substances humiques. Il montre aussi par ces incubations que la production de Hg^0 est corrélée linéairement ($r = 99.7 \%$) avec les ajouts de Hg(II) (0.5 à 5 μg). Selon Beucher et *al.* (2002), la filtration n'aurait pas d'effets sur la photoréduction. Ils concluent que la photoréduction du Hg(II) serait dirigée par des espèces organiques solubles.

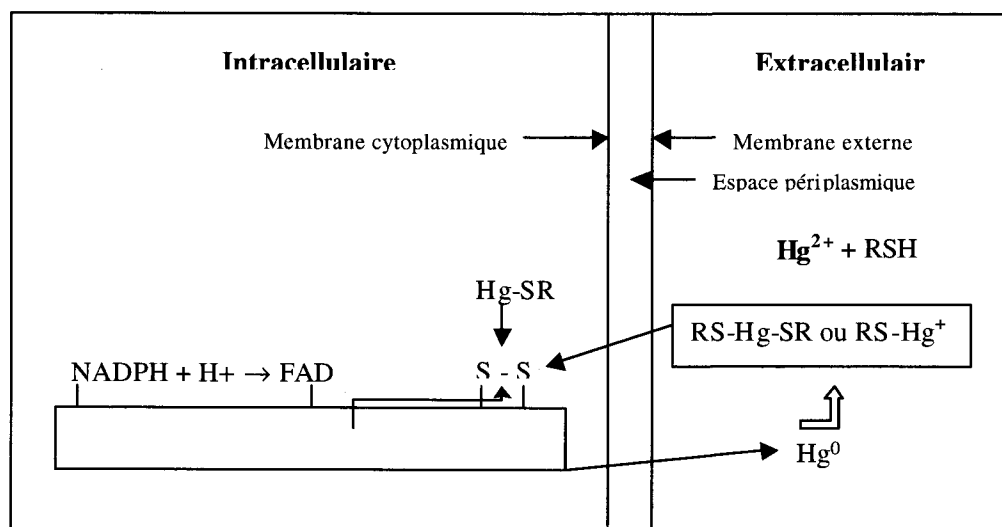
1.2.4.1.2 Réduction biotique

Une partie de la production du Hg^0 impliquerait l'activité biologique. Parmi les organismes responsables de la réduction du Hg, on note les organismes photosynthétiques et les bactéries (Mason et *al.*, 1995). De fortes concentrations en Hg^0 ont été observées dans les régions océaniques les plus productives telles que les zones de "upwelling" (Kim et Fitzgerald, 1986; Mason et *al.*, 1994). Les algues (Ben-Bassat et Mayer, 1975) et les bactéries (Jensen et Jernelöv, 1969) peuvent réduire le Hg(II) en Hg^0 . Mason et *al.*, (1995) ont montré que le microplancton ($< 3\mu\text{m}$) était la communauté majoritairement responsable de la réduction du Hg(II) . Enfin, Baeyens et Leermakers, (1998), et plus récemment Poulain et al. (sous presse), montrent une corrélation positive entre la concentration en Hg^0 et la concentration de chlorophylle *a* en milieu lacustre. Cette production est diminuée avec l'utilisation des inhibiteurs de photosynthèse. La photosynthèse est donc importante dans la production de Hg^0 , soit directement soit indirectement en relâchant dans le milieu extracellulaire des métabolites. Malgré ces différents travaux, il y a peu d'informations pour discriminer les processus abiotiques et biotiques de production du Hg^0 dans la colonne d'eau, car il est difficile de séparer les deux composantes lumino-dépendantes avec des mesures réalisées sur le terrain. En revanche, Lanzillotta et *al.* (2004) concluent que ce sont les composés organiques relâchés par les cellules (diatomées marines: *Chaetoceros sp.*) qui favorisent la réduction du Hg(II) .

Comme le montrent les expériences en incubation de Mason et *al.* (1995), avec de l'eau de mer et de l'eau douce, le phytoplancton est capable de réduire le Hg(II) en Hg^0 . Mais la voie principale de réduction dans les eaux naturelles reste les microorganismes.

Le Hg dans les eaux de surface naturelles existe à de faibles concentrations (3 – 20 pM) et sa réduction semble principalement dirigée par les processus photochimiques. En revanche, dans les eaux polluées où la concentration en Hg excède 50 pM, la réduction bactérienne devient le mécanisme prédominant. La réduction du Hg(II) par les bactéries est une réponse au stress créée par le Hg. La réduction est catalysée par un complexe enzymatique: la réductase du mercure dont la transcription est régulée par le *mer*-opéron. Le *mer*-opéron consiste en une série de gènes, dé-répressé par le Hg, qui codent pour plusieurs enzymes (protéines pour la régulation: *merR*, le transport: *merT*, *merP* et/ou

merC, *merF* et la réduction: *merA* et parfois l'hydrolyse des composées organomercurique: *merB* ; Morel et *al.*, 1998). Le *mer*-operon est habituellement localisé sur le plasmide (Radstrom et *al.*, 1994). La réductase mercurique détient une



flavoprotéine et un groupement thiol. La coenzyme NADPH, composé stockant des électrons, participe à la réduction du Hg (Figure 3).

Figure 3: Mécanisme enzymatique de résistance bactérien au Hg (traduit de Robison et Tuovinen, 1984)

Pour Wang et *al.* (2002), les pH élevés seraient plus avantageux pour l'activité de la réductase mercurique (dépendant du NADPH). Selon l'équation de Nernst, le potentiel redox du couple $\text{NADP}^+/\text{NADPH}$ décroît avec les pH élevés, ce qui est avantageux pour le don d'électron du NADPH. Pour les biofilms et les bactéries, le NADPH transfère deux électrons au Hg à travers la chaîne respiratoire où l'oxygène est indispensable. Ainsi, ils notent que l'oxygène favorise la réduction du Hg. Pour finir, ils notent aussi que l'activité de la réductase dans les biofilms et dans les bactéries est favorisée avec la lumière, à un pH neutre et en aérobie.

D'autres bactéries montrent une réduction du Hg liée à l'oxydation du Fe^{2+} . En plus d'avoir une réductase mercurique dans son cytosol, *T. ferrooxidans* possède une enzyme sur la surface membranaire capable de réduire le Hg en oxydant le Fe^{2+} . Avec *T. ferrooxidans*, la réduction du Hg est accrue de 62 % en présence de Fe^{2+} dans le milieu d'exposition. De plus, les membranes plasmiques extraites des bactéries réduisent 48 %

du mercure apporté. Les auteurs proposent que la cytochrome *c oxydase*, une enzyme dépendante du Fe^{2+} présente sur les membranes, soit responsable de la réduction du Hg (Iwahori et al., 2000).

La majeure partie des études sur la réduction du Hg par les bactéries est réalisée avec des concentrations peu représentatives des concentrations naturelles. La mise en évidence des mécanismes de la réduction bactérienne n'a pas clairement été identifiée dans les milieux lentières et océaniques. En revanche, une étude menée dans différents lacs canadiens montre une bonne corrélation entre l'activité enzymatique de la réductase mercurique et la production de Hg^0 (Siciliano et al., 2002).

Sullivan et Mason (1998) observent une augmentation de la production de Hg^0 après avoir filtré l'eau d'incubation. Le filtre utilisé ($3\mu\text{m}$) retire du milieu les brouteurs de microorganismes. Cette expérience suggère que les microorganismes inférieurs à $3\mu\text{m}$ soient importants dans la production du Hg^0 .

1.2.4.2 Production du Hg^0 dans les eaux anoxiques

Dans les eaux anoxiques, le mercure peut aussi être réduit par l'activité bactérienne (Baldi, 1997). À ce jour, il y a peu d'information disponible sur la réduction abiotique et biotique du Hg dans les eaux anoxiques. Allard et Arsenie (1991) montrent que la réduction du Hg(II) existe dans un système anoxique en présence d'acides humiques. Ils suggèrent l'influence de la matière organique dans un processus redox anoxique. Plusieurs auteurs ont observé des pics de Hg^0 dans le métalimnion et l'hypolimnion de lacs (Mason et al., 1994; Amyot et al., 2000; Peretyazhko, 2002, thèse de doctorat). Une expérience d'incubation avec de l'eau et du sédiment de surface suggère que l'action des microorganismes joue un rôle dans la production du Hg^0 . En revanche, la cinétique de production est lente et limitée par la concentration de Hg réactif (Peretyazhko, 2002, thèse de doctorat).

1.2.4.3 Ré-oxydation du Hg^0

Le Hg^0 a longtemps été reconnu comme une espèce non réactive dans l'eau (Morel et al., 1998; Lalonde et al., 2001) et l'oxydation du Hg^0 n'a pas été une réaction très

étudiée. Comprendre les paramètres qui gouvernent l'oxydation est crucial pour confirmer le potentiel de réduction du Hg(II) d'un système aquatique (Lalonde et *al.*, 2001). Plusieurs auteurs ont observé l'oxydation du Hg^0 en laboratoire (Yamamoto, 1996) et dans des eaux naturelles (Amyot et *al.*, 1997; Zhang et *al.*, 2001; Lalonde et *al.*, 2004). Les taux d'oxydation varient avec les lieux d'études et augmentent avec la concentration en ions chlorures (Amyot et *al.*, 1997; Lalonde et *al.*, 2001). En plus de l'influence des ions chlorures, l'oxydation serait initiée par la lumière. Après une exposition initiale au soleil, certains auteurs ont observé une oxydation au noir, en eaux douces et salées (Amyot et *al.*, 1997; Zhang et *al.* 2001, Lindberg et *al.* 2000). La réaction semble être initiée à la lumière et se prolonge au noir alors que la photoréduction s'interrompt. Ceci suggère que la réduction et l'oxydation co-existent simultanément dans les eaux naturelles. Par conséquent, la concentration en Hg^0 observée est le résultat net de ces deux processus opposés (Lalonde et *al.*, 2004). D'autres composés peuvent intervenir dans l'oxydation du Hg^0 , citons les radicaux organiques (semiquinones) (Lalonde et *al.*, 2001; Pehkonen et *lin*, 1998), le radical hydroxyde ($\cdot\text{OH}$) en phase aqueuse (Munthe et *al.*, 1992; Lin et Pehkonen, 1999; Gårdfeldt et *al.*, 2001) et aussi le radical superoxyde ($\cdot\text{O}_2^-$).

Enfin, il faut noter que très peu d'études font état de l'oxydation du Hg^0 dans l'eau par un processus biologique. En revanche, certaines études ont montré chez les mammifères (Magos et *al.*, 1978; Ogata et *al.*, 1984; Wigfield et *al.*, 1985), les plantes (Du et Fang, 1983) et les bactéries (Smith et *al.*, 1998; Siciliano et *al.*, 2002) l'oxydation intracellulaire du Hg^0 en Hg(II) par des catalases et peroxydases. Chez les bactéries (eubactéries), des enzymes comme l'hydroperoxydase catalase, peuvent oxyder le Hg^0 (Smith et *al.*, 1998). Ces enzymes sont produites par les bactéries en réponse au stress induit par le peroxyde. Siciliano et *al.* (2002) concluent que le Hg^0 formé par les bactéries le matin est oxydé par des enzymes produites par des bactéries sensibles au peroxyde dans l'après-midi. La Figure 4 montre les réactions de production et d'oxydation du Hg^0 proposé par Zhang et *al.* (2001), Lalonde et *al.* (2001) et Siciliano et *al.* (2002).

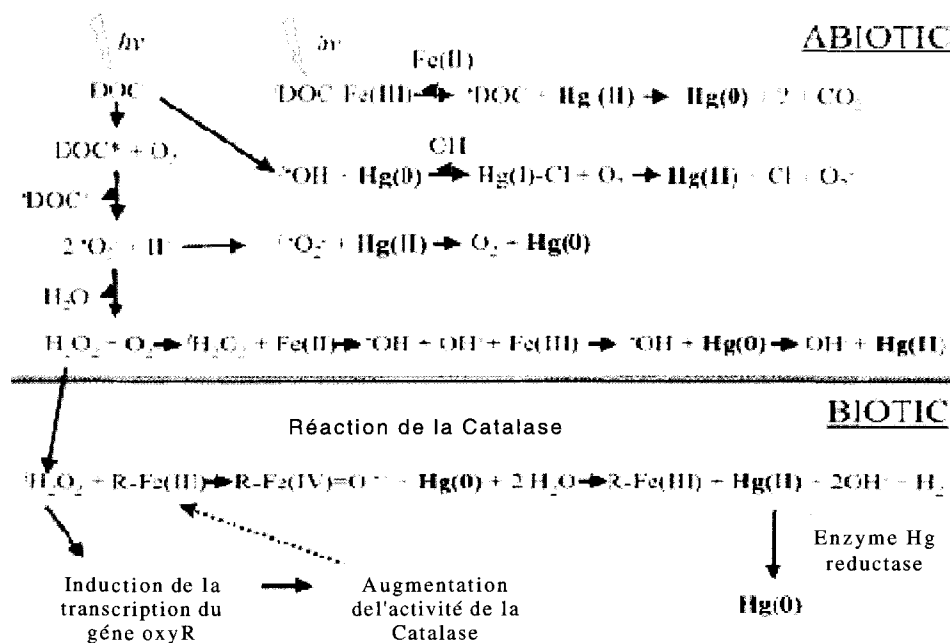


Figure 4: Réactions de production et d'oxydation du Hg^0 (Zhang et al. 2001, Lalonde et al. 2001 et Siciliano et al. 2002)

Il paraît important à la lumière de ces nouvelles études de prendre en compte l'oxydation du Hg^0 dans les modèles de calcul du Hg^0 dans les eaux de surface. En effet, dans les eaux salées du St-Laurent, l'évasion du Hg^0 ($7 \text{ pmol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$; Lalonde et al., 2004) serait plus faible à comparer à la photo-oxydation du Hg^0 ($300 \text{ pmol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$; Lalonde et al., 2004). Les jours d'été, la photo-oxydation semble dominante comparée à la volatilisation du Hg^0 .

1.3 Cycle local du Hg dans les zones humides

Les métaux provenant de sources naturelles ou anthropiques se retrouvent dans l'environnement. Les systèmes aquatiques sont normalement les récepteurs finaux des eaux de surface et habituellement les marécages sont des intermédiaires dans le bassin versant. Les marécages jouent un rôle important dans le transport, le cycle et l'accessibilité du Hg (Driscoll et al. 1994, 1995). Les marais forment une interface unique entre les substrats (sols, sédiments, etc.), l'eau et les êtres vivants; c'est pourquoi le cycle du Hg et ses effets y sont plus complexes que dans un lac (Zillioux et al. 1993).

Dans un marécage, le cycle du Hg est soumis aux flux entrants et sortants et aux transformations liées aux différentes composantes internes au marais (Figure 5).

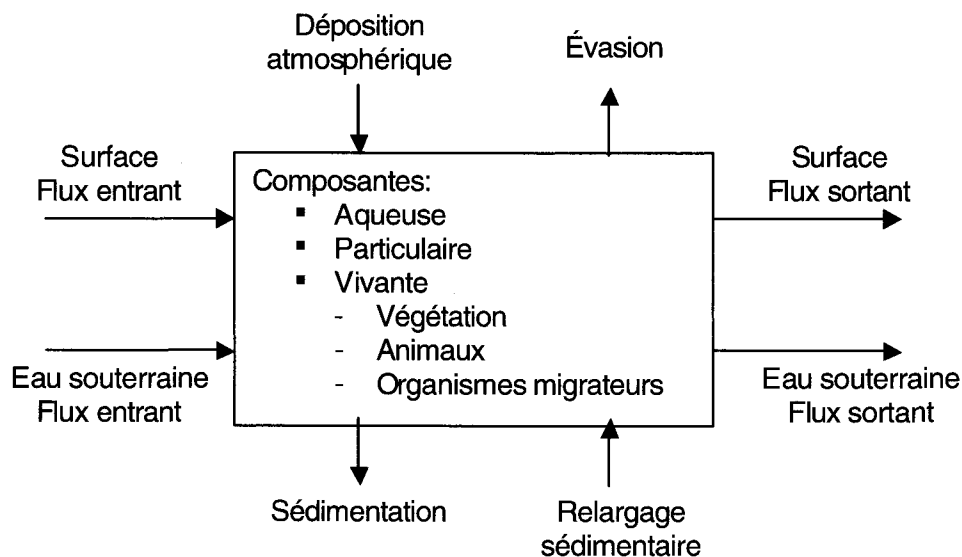


Figure 5: Voies de transport dans un marais (Zillioux et al., 1993).

1.3.1 Les entrées:

L'entrée du Hg dans le marais peut venir directement de l'atmosphère par déposition, par lessivage du bassin versant, par le sédiment ou par les migrations des animaux vivant dans le marécage (Figure 5).

La déposition atmosphérique du Hg comprend les dépositions sèches et humides. Selon Zillioux (1993), la déposition atmosphérique du Hg total varie très peu, exceptée dans les régions où une source de Hg est significative. En général, les précipitations sont plus riches en Hg(II) inorganique et Hg^0 (formes labiles) alors que les eaux du bassin versant seront plus riches en Hg associé à la matière organique. De plus il faut distinguer les eaux des précipitations directes et celles qui ont lessivé les feuilles des plantes. En effet, les concentrations en Hg sont plus élevées quand l'eau lessive les feuilles des plantes ($[Hg]_{précipitation}=9.9 \text{ ng.L}^{-1}$ et $[Hg]_{lessivage \text{ de feuilles}}=17.5 \text{ ng.L}^{-1}$; Grigal et al., 2000). Du point de vue global, la concentration totale en Hg mesurée dans l'eau de pluie est de 16 ng.L^{-1} ($5-20 \text{ ng.L}^{-1}$; Grigal et al., 2000). Pour la région du Québec au Canada, les études de Poissant et al. (2004) sur le marais de la Baie St. François (lac St-Pierre)

montrent une évaporation moyenne en mercure gazeux élémentaire ($MGE=Hg^0$) de $32.1 \text{ ng.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ et une déposition moyenne de mercure gazeux réactif (contribuant pour 90 % du Hg total déposé) de $2.6 \text{ ng.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$.

Les entrées de Hg venant des eaux de surface sont liées au drainage du bassin versant. Cet apport est variable car il est fonction de la géologie, de la taille et de la qualité des sols du bassin versant. Selon des études réalisées au Canada et en Suède, l'entrée du Hg total provenant du bassin versant varie de 1.6 à $2.9 \text{ } \mu\text{g.m}^2$ (Lee et Hultberg, 1990; Verdon et al., 1991). Un marécage peut agir comme une source ou un puits pour le Hg. Les périodes d'inondations et de basses eaux influencent la chimie du Hg dans les marécages. Les montées d'eaux rapides (orages d'été) induisent un renouvellement des eaux du marais et transportent les eaux stagnantes vers l'exutoire. En revanche, les périodes à faible renouvellement d'eau contribuent à la transformation et à la sédimentation du Hg. Ces flux d'eaux transitoires expliquent la variabilité des différentes formes de Hg (Galloway et al., 2004).

La dernière voie d'entrée physique du Hg est le relargage par les sédiments. Mais peu d'études ont montré l'existence de la mobilité du Hg entre les sédiments et la colonne d'eau. Le sédiment est considéré comme un puits et une source continue de Hg pour l'environnement aquatique (Thompson-Roberts et Pick, 1999). En fait, lorsque les métaux sont plus concentrés dans les sédiments que dans l'eau, il y a une diffusion de ceux-ci vers la colonne d'eau (flux positif). En revanche lorsque les métaux sont plus fortement concentrés dans l'eau, il y a un transfert vers le sédiment (flux négatif). Kuwabara et al. (2002) ont observé des flux de Hg à partir du sédiment du réservoir Lahontan au Nevada. Enfin ils observent un signal diurne fort avec le plus fort flux de MeHg pendant les périodes d'obscurité. Le Hg dans le sédiment est très souvent associé à la matière organique et aux composés soufrés (Morse et Luther, 1999) et par conséquent très peu mobile sous ces formes. Mais il peut subir des transformations chimiques et biologiques le rendant plus mobile.

Les marécages ne sont pas seulement des zones inondables où se développe une flore dense et diversifiée. Il existe aussi une faune riche qui peuple les marais. Certains de ces animaux sont sédentaires mais il y a aussi ceux qui profitent du marais pour se

reproduire ou pour chasser. Il y a donc une faune migratrice contaminée (selon son niveau dans la chaîne trophique) qui circule et apporte du Hg des milieux avoisinants. Par exemple, les poissons dont la chair est contaminée en MeHg (95 % du Hg total) peuvent mourir dans le marais. Mais jusqu'à présent, il n'y pas d'études qui ont mesuré les flux de Hg (entrant ou sortant) liés aux flux migratoires de la faune (insectes, poissons, oiseaux, mammifères, etc.).

1.3.2 Les sorties:

La formation du Hg^0 dans le marais favorise l'évasion et aussi rend moins disponible le Hg à la méthylation. La formation du Hg^0 est contrôlée par les paramètres biologiques et chimiques de l'écosystème comme la population et la productivité bactérienne, la matière organique, le potentiel redox, le pH et les paramètres physiques et météorologiques. L'évasion du Hg est fonction du pH; en effet le Hg total est préservé dans les sédiments des lacs acides donc moins disponible pour l'évasion (Zillioux et al., 1993). Plusieurs études ont regardé l'effet du COD et des acides humiques sur la production du Hg^0 (voir section 1.2).

La présence de plantes dans un marais réduit, voire annule les courants d'eau qui le traversent. La présence de macrophytes explique 70% de la variance de la réduction du débit. Ainsi les particules fines, les éléments nutritifs et les contaminants associés dans l'eau se déposent sur le fond par gravité (Petticrew et Kalff, 1992). Dans un marais, la sédimentation varie entre des valeurs nulles, si le marais reçoit ou produit peu ou pas de matière organique, jusqu'à des valeurs de l'ordre de 1.5 cm.an^{-1} . Des taux d'accumulation excédant $5000 \text{ g.m}^{-3}.\text{an}^{-1}$ ont été reportés pour des marais recevant des eaux influencés par l'agriculture (Johnston, 1993). Dans un marécage, 50 % des métaux lourds sont facilement adsorbés sur les particules et retirés de l'eau par la sédimentation (Muller, 1988). La sédimentation va être favorisée par les propriétés hydrologiques du marécage (niveau de l'eau, courant, marnage), le type de macrophytes, la production et l'apport de matière organique.

Enfin, il faut considérer la sortie d'eau par la surface et l'infiltration souterraine. Le Hg peut donc être transporté en dehors du marais pour ce retrouver dans un lac, une

rivière ou un estuaire. Ce flux dépend des paramètres hydrologiques du milieu. Ainsi la marée influencera de façon cyclique l'entrée et la sortie d'eau et retirera du matériel biotique (végétaux et animaux) et abiotique (carbone organique dissous et particulaire, salinité et sédiments etc.)(Mitsch et Gosselink, 2000) plus ou moins concentré en Hg. De plus, selon la taille du bassin versant du marais, les précipitations aussi peuvent créer des périodes d'inondation soudaines augmentant le niveau des eaux et par là-même le diluer ou l'enrichir en Hg. Le Hg associé au carbone (matière organique, COD, acides humiques et fulviques...) semble être la forme la plus probable de Hg sortant du système. La forte complexation entre les sites de sulfures réduits et le Hg favorise sa mobilité vers les rivières, les lacs, et les eaux souterraines (Ravichandran, 2004). Enfin certaines saisons semblent plus propices aux flux sortants d'un marécage, tel que le printemps avec ses pluies abondantes ou sa fonte de neige, contrairement à l'été et sa période de sécheresse. Les retraits des eaux des marais entraînent avec eux leurs lots de matière organique, déchet vivant ou mort comme les macrophytes. Mais les actions humaines peuvent venir aussi changer le niveau des eaux comme par exemple l'ouverture des vannes de barrage. Le niveau de la rivière et des marais est alors élevé pour une période transitoire.

Comme décrit précédemment, la faune joue possiblement un rôle dans l'entrée de Hg dans les marécages. Il est tout aussi possible que le Hg soit retiré par la faune. Par exemple, les poissons contaminés dans le marais sont pêchés par les oiseaux tel le héron. Ou encore le phytoplancton, se développant dans le marais, peut être mangé par des poissons provenant du lac. Dans ces deux cas, on observe un flux sortant de Hg natif au marécage. N'oublions pas l'impact de la pêche humaine.

La Figure 6 résume les principaux processus qui affectent le cycle du Hg dans un marécage.

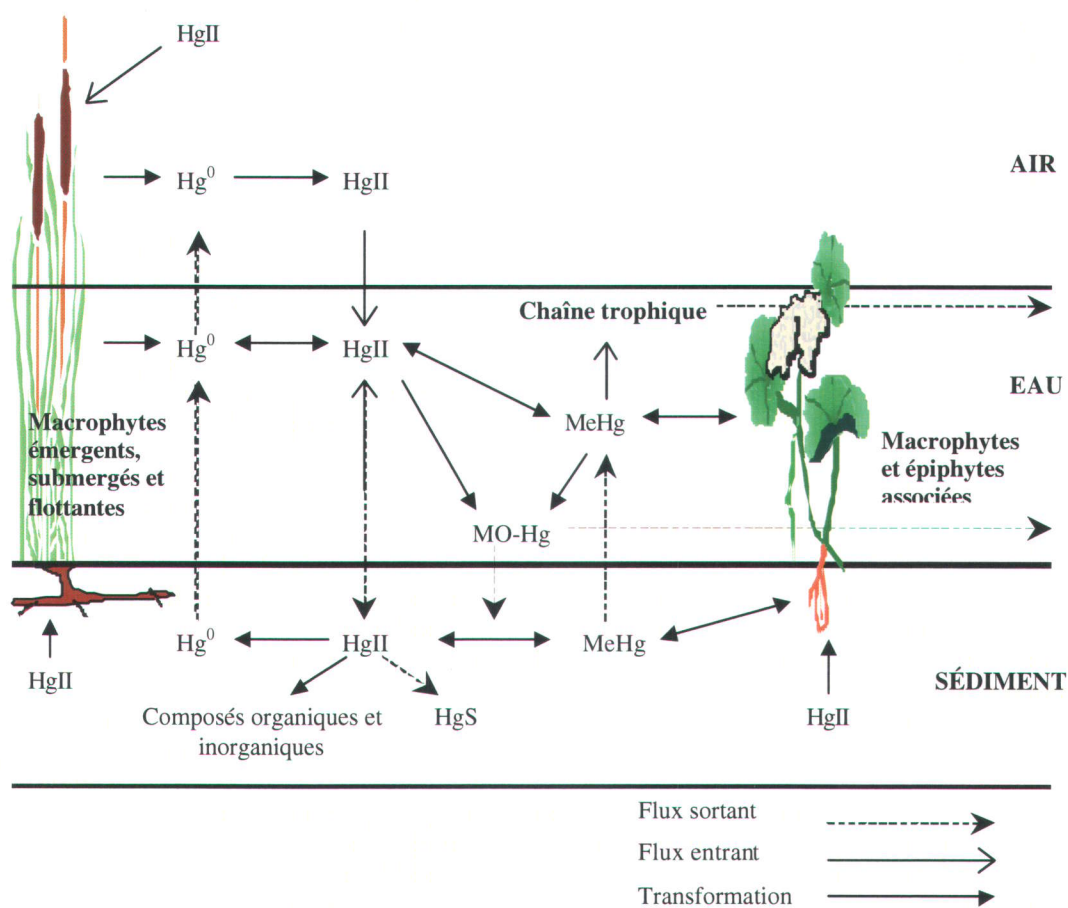


Figure 6 : Cycle biogéochimique du Hg dans un marécage

1.4 Interactions macrophytes et métaux

Les marécages jouent un rôle important dans le cycle biogéochimie du Hg en lien avec les caractéristiques physico-chimiques des marais et des macrophytes.

1.4.1 Mise en évidence de la prise en charge des métaux par les plantes aquatiques.

De nombreuses études montrent que les macrophytes jouent un rôle dans le cycle des nutriments et des métaux lourds à travers des mécanismes actifs et passifs. Les marécages sont considérés comme des puits pour les éléments nutritifs et les métaux contaminants. L'immobilisation des contaminants à travers un marécage se distingue par deux processus, la phytostabilisation et la phytoextraction. La phytostabilisation utilise les plantes pour immobiliser les métaux et les accumuler dans les sédiments. En revanche, la phytoextraction utilise les plantes comme des accumulateurs qui retirent les métaux du sédiment et les concentrent dans leurs tissus (Weis et Weis, 2004).

Des études empiriques et en laboratoire utilisant des traceurs radioactifs ont établi que la plupart des plantes aquatiques enracinées accumulaient les métaux par les eaux interstitielles du sédiment (Jackson, 1998). Dans son étude Cardwell et al., (2002) montrent que pour la majorité des macrophytes et pour les 4 métaux étudiés (cadmium, cuivre, plomb et zinc) la concentration en métaux dans le sédiment était inférieure à celle mesurée dans les racines des plantes. Cette observation est concordante avec l'étude de Sawidis et al. (1995) qui ont mesuré une contamination en cadmium de $3.3 \mu\text{g.g}^{-1}$ dans le sédiment et des concentrations de $5.4 \mu\text{g.g}^{-1}$ dans les plantes résidentes. Sachant que certains métaux comme le zinc sont indispensables aux plantes, des corrélations ont été réalisées entre la prise en charge dans les racines et la concentration dans le sédiment. Mais en général, les études ne montraient que de faibles voir inexistantes corrélations (Dunbabin et Bowmer, 1992; Jackson et al., 1993). En revanche, Jackson et al. (1991) ont rapporté une corrélation positive entre la concentration de métaux dans les tissus de plantes aquatiques (macrophytes émergentes, submergées, à feuilles flottantes ou libres) et la concentration de métaux dans les sédiments, et ont noté que le contenu en matière organique et en fer, le potentiel redox et le pH du sédiment contribuaient à l'amélioration de la corrélation. Face à cette contradiction, nous pouvons nous demander si la

corrélation ne tenait pas plus à la concentration de métaux biodisponible dans les eaux interstitielles du sédiment. St-Cyr et Campbell (2000) ont réalisé une étude sur *Vallisneria americana*, une plante aquatique submergée dans le fleuve St-Laurent au Québec. Ils ont montré qu'en générale la concentration des métaux dans les tissus de la plante reflétait la partie biodisponible des métaux (ions libres à l'interface racines-sédiment dans l'eau interstitielle) plus que les concentrations totales, particulièrement pour le Cd, le Pb, et le Zn. Enfin, les racines de *Vallisneria americana* seraient de meilleurs organes bioindicateurs de la contamination dans les sédiments que ne le seraient les parties vertes. En ce qui concerne le Hg, Thompson-Robert et al. (1999) n'ont pas montré de relation significative entre le Hg total dans les feuilles et les pétioles de *Nuphar variegatum* (macrophytes à feuilles flottantes) et les variables physico-chimiques (pH, alcalinité, COD, LOI, [Hg]_{total dans l'eau}) ou le Hg total dans les sédiments. De plus, pour des macrophytes submergées (*Myriophyllum spicatum*, *Elodea* et *Potamogeton*), il n'y aurait pas là encore de relations significatives entre les concentrations en Hg du sédiment et les concentrations dans les tissus des macrophytes submergées. Mais une relation entre le Hg dans l'eau et les tissus de *Elodea* a été observée. Thompson-Robert et al. (1999) ont conclu qu'il n'était pas possible de prédire la concentration en Hg de ces trois espèces de macrophytes submergées ni pour *Nuphar variegatum*. D'autres études ont montré des relations entre le Hg dans le sédiment et le Hg dans les plantes (Siegel et al., 1985) ainsi que le Hg dans l'eau et les plantes (Crowder, 1991).

Le manque de corrélation entre le Hg et ou les métaux lourds dans les tissus des macrophytes et la concentration dans le sédiment ou dans l'eau peut être expliqué par le fait que les métaux soient dans le sédiment liés fortement aux particules organiques ou avec le COD dans l'eau et par conséquent peu biodisponibles pour les plantes (Watras et al., 1995; Thompson-Robert et al., 1999). Thompson-Robert et al. (1999) concluent qu'il n'y a pas de relation entre la concentration en Hg dans les tissus des 4 macrophytes étudiées avec la concentration de Hg dans le sédiment et dans l'eau et cela pour les 23 marécages du fleuve St-Laurent.

1.4.2 Mécanisme de prise en charge et molécules intervenantes

Dans le cas d'un marais, on distingue trois types de macrophytes: les émergentes, les flottantes et les submergées. Denny (1980 et 1987) note que le chemin principal pour la prise en charge des métaux lourds est à travers les racines dans le cas des plantes émergentes et flottantes alors que les euhydrophytes (plantes à feuilles complètement submergées ou à feuilles flottantes et submergées; Figure 7) prennent en charge les métaux par les feuilles et les racines.

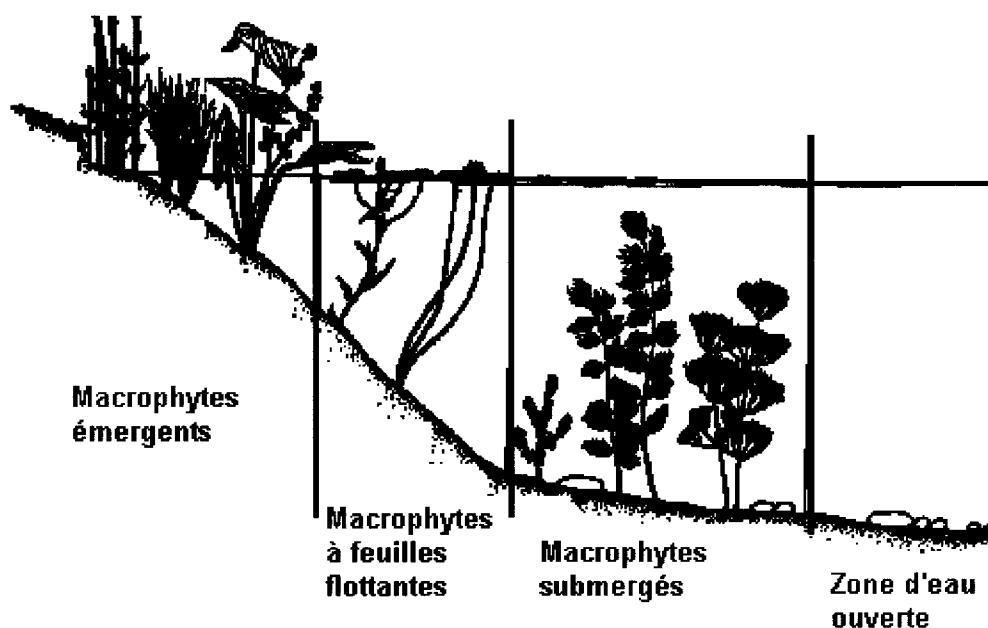


Figure 7: Types de macrophytes et disposition dans un marécage

Les feuilles adsorbent les métaux lourds par diffusion passive en phase aqueuse à travers les fentes de la cuticule ou la paroi cellulaire des stomates (Matagi et al., 1998). La prise en charge des ions par les plantes se fait par un processus passif, le plus souvent par un échange cationique (Arisz, 1961). Les sites d'échanges cationiques se trouvent dans les parois cellulaires au niveau de feuilles de *Potamogeton pectinatus* (Sharpe et Denny, 1976). Grill et al. (1985) identifient ces sites et proposent de les nommer des phytochélatines (PCs). Les phytochélatines sont des peptides qui jouent un rôle dans la détoxification et l'homéostasie des métaux lourds dans les cellules. La PC adsorbe les métaux lourds et le complexe métal-PCs est transporté à travers le tonoplaste (Figure 8) pour être séquestré dans la vacuole (Gong et al., 2003). Ainsi, les métaux ne se retrouvent

plus dans le cytosol de la cellule. Les PCs riches en groupement cystéine fixent les métaux de façon irréversible. Les plantes peuvent aussi fixer les métaux avec l'histidine et des acides organiques (Riddle et al., 2002).

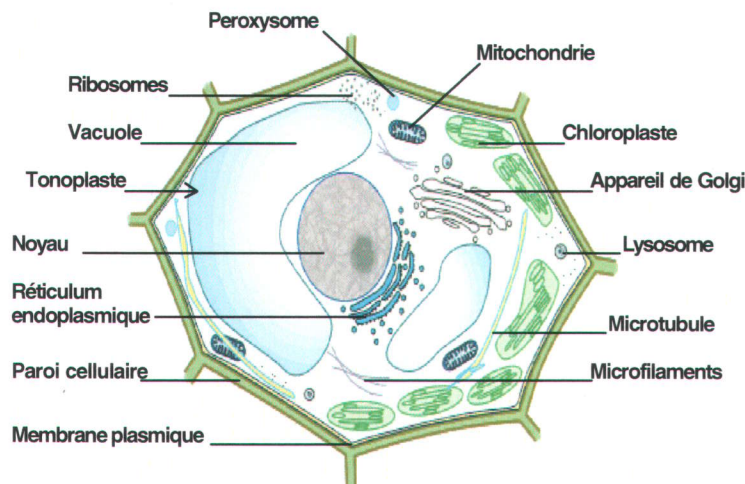


Figure 8: Schéma d'une cellule végétale

De plus Riddel et al. (2002) montrent chez la jacinthe d'eau que le Hg est lié de façon ionique aux ligands oxygénés dans les racines, préférentiellement aux groupements carboxyles et de façon covalente aux groupements thiol dans les tiges.

1.5 Lieu de l'étude : Lac Saint-Pierre

Le lac Saint-Pierre, en aval des îles de Sorel, fait partie de la réserve mondiale de la biosphère de l'UNESCO. Dernier bassin d'eau douce du Saint-Laurent, dernier élargissement avant l'estuaire, le lac Saint-Pierre est un lac fluvial. Il est parcouru par le fleuve Saint-Laurent qui forme un chenal navigable. Ce chenal profond (11 m) et large (240 m) est parcouru par un écoulement caractéristique des fleuves, avec de forts courants (0.6 à 1.0 m/s). Le bord du lac est caractérisé par des zones d'eau peu profondes (moins de 3 m) avec des courants plus faibles (0.1 à 0.4 m/s) (Figure 9).

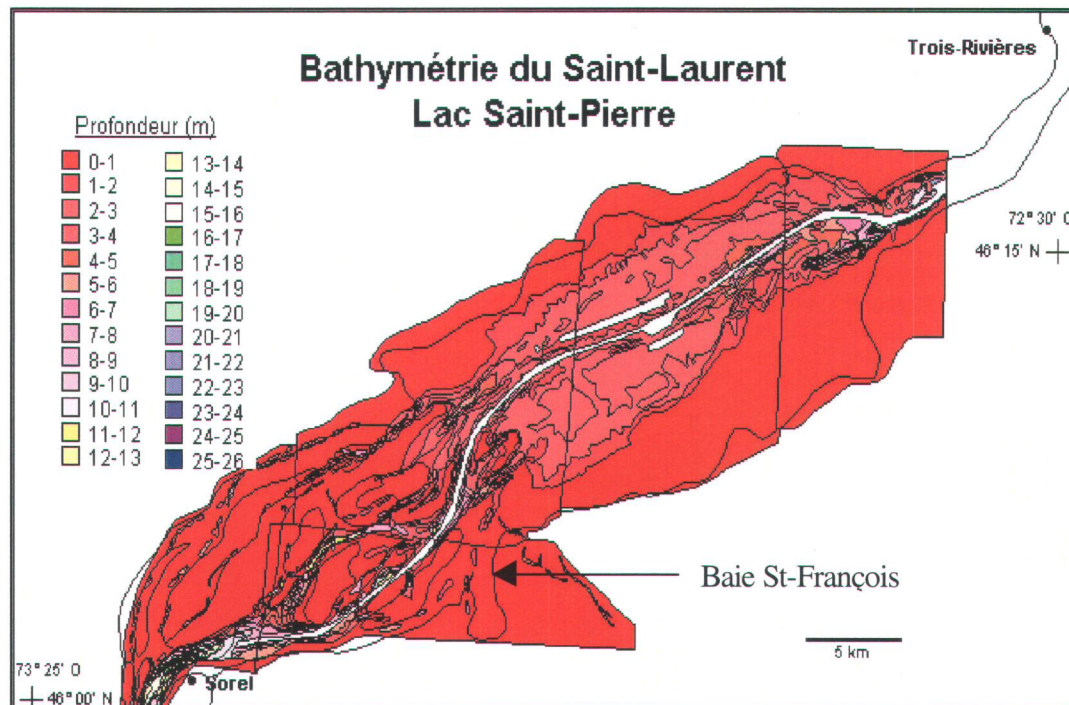


Figure 9: Bathymétrie du lac St-Pierre (site Internet; Environnement Canada)

En plus du fleuve Saint-Laurent, 14 affluents alimentent le lac Saint-Pierre. Ceux-ci drainent une superficie de 46 075 km² et créent un débit moyen annuel de 777 m³/s. Cependant, on note un écart considérable entre l'apport de chaque rive (Tableau 4). Le débit du lac est principalement déterminé par l'apport d'eau du couloir fluvial. Le débit moyen annuel du fleuve est de 9 725 m³/s à l'entrée du lac, alors qu'à sa sortie il atteint 10 500 m³/s. L'apport assez faible des affluents démontre clairement les affinités du lac avec le fleuve.

Tableau 4: Drainage des rives Nord et Sud du lac St-Pierre.

	Nombre d'affluents	Surface drainée	Débit moyen annuel
Rive Nord	10	3 825 km ²	65 m ³ /s
Rive Sud	4	42 250 km ²	712 m ³ /s

1.5.1 Une large plaine inondable

Le lac St-Pierre est bordé par la plus vaste plaine d'inondation en eaux douces au Québec. Au printemps, ces eaux s'élèvent de deux mètres ou plus et envahissent une bonne partie des îles de même que les terres riveraines sur une largeur de un à deux

kilomètres. Ainsi, durant cinq à neuf semaines par année, la superficie du lac s'accroît d'environ 37 %, passant de 480 km² à près de 660 km² (Figure 10).

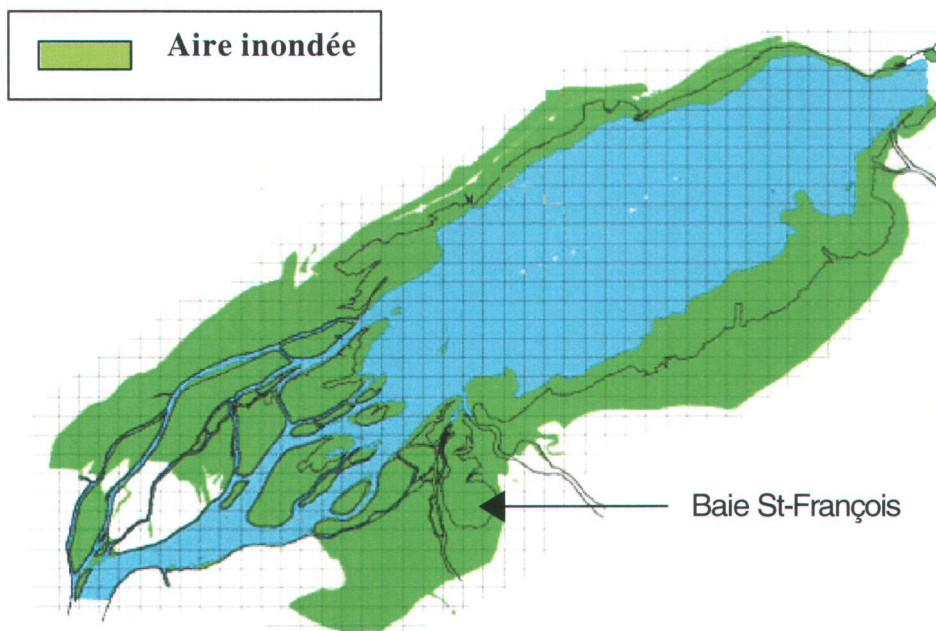


Figure 10: Aire inondable du lac St-Pierre (site Internet : Saint-Laurent Vision 2000)

Ces terrains inondés par intermittence forment de nombreux milieux humides. Les milieux humides du lac Saint-Pierre représentent à eux seuls 20 % des milieux humides encore présents le long du Saint-Laurent. Le terme «milieux humides» regroupe en réalité toute une série de milieux bien distincts (Figure 11). Au Québec, on retrouve:

- **des tourbières:** milieux caractérisés par d'épais tapis de sphaigne sur lesquels poussent des éricacées et des épinettes noires rabougries;

- **des herbiers aquatiques:** milieux caractérisés par la dominance de la végétation à feuilles flottantes, comme le nénuphar ou encore végétation submergée comme l'élodée et le myriophylle. Si les plantes émergentes sont présentes, elles recouvrent moins de 25 % de la superficie.

- **des marais:** milieux formés de terres humides à végétation herbacée, inondés périodiquement jusqu'à une profondeur de deux mètres. La profondeur peut varier d'un fil d'eau à 1 mètre durant la saison de croissance. Certains marais peuvent contenir des arbres et des arbustes dispersés pouvant couvrir une superficie inférieure à 25 %;

- **des prairies humides:** milieux caractérisés par une couverture herbacée, formée surtout de type graminéoïde, avec peu ou pas d'ouvertures remplies d'eau. La profondeur de l'eau peut atteindre de 15 à 30 cm durant les crues. Pendant la saison de croissance de la végétation, la surface est exondée mais le sol est saturé d'eau.

- **des marécages:** milieux formés de terres humides boisées. Une eau de surface stagnante ou à écoulement lent apparaît saisonnièrement ou persiste pour de longues périodes. Le sol est saturé d'eau.

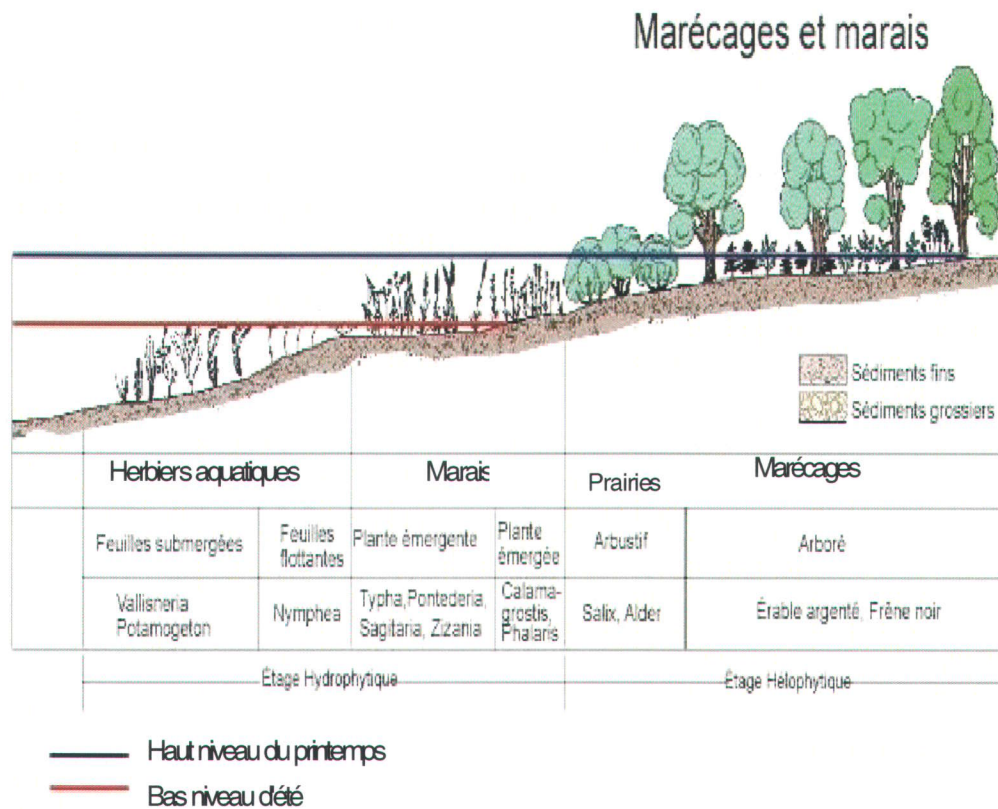


Figure 11: Étagement végétal des plaines inondables du lac Saint-Pierre (source Internet; Saint-Laurent Vision 2000).

Mais en ce qui concerne le lieu d'échantillonnage, la baie St-François peut être classée comme un marais.

1.5.2 Importance des zones humides du lac Saint-Pierre

"Les milieux humides comptent parmi les écosystèmes les plus productifs de la planète. Avec une productivité moyenne de l'ordre de $2 \text{ kg/m}^2/\text{an}$, ils ne sont égalés que par les forêts tropicales, laissant loin derrière des milieux comme les terres agricoles ($0.8 \text{ kg/m}^2/\text{an}$) ou la forêt boréale ($0.6 \text{ kg/m}^2/\text{an}$). Pour une multitude d'espèces animales, ils font office d'abri, de garde-manger et de pouponnière. Ils régularisent le débit des cours d'eau, protègent les rives contre l'érosion et ont la capacité de filtrer, d'absorber et même parfois de décomposer plusieurs substances polluantes.

A eux seuls, les herbiers aquatiques, véritables jardins de plantes flottantes et submergées, occupent 190 km^2 , soit 40 % de la surface du lac. Ils supportent des populations d'invertébrés, alimentent et abritent les poissons et ravitaillent les canards en migration. Plus près des rives, 83 km^2 de marais, zones herbacées croissant dans 15 cm à un mètre d'eau, hébergent une multitude d'invertébrés et de petits poissons et servent aux canards de zone d'alimentation et d'élevage de leurs canetons. Dans la plaine d'inondation, quelques 46 km^2 de prairies humides parsemées de mares servent à l'alimentation et à la reproduction printanière du poisson ainsi qu'à la nidification des canards barboteurs. On y retrouve aussi 80 km^2 de marécages, terres boisées humides et mal drainées qui jouent aussi un rôle important dans la reproduction et l'alimentation des poissons ainsi que dans la nidification des canards barboteurs et de plusieurs autres espèces d'oiseaux" (www.cssh.qc.ca).

1.5.3 Le marécage de la baie Saint-François

Les terres humides de la Baie St. François sont situées au nord du lac Saint-Pierre (Figure 10). D'une superficie de 1 650 hectares, elle représente le plus grand marais du lac Saint-Pierre. Celle-ci est largement influencée par deux rivières (Yamaska et St. François), qui représentent des sources importantes de polluants agricoles, municipaux et industriels (Tableau 4). Ce marais est aussi influencé par les fluctuations du niveau d'eau du Fleuve Saint-Laurent, contrôlé par les barrages des Grands Lacs. Cette zone comprend des marais, entourés d'une érablière argentée. On y observe également un marécage arbustif (saulaie), ainsi que des herbiers flottants et submergés (Figure 11).

2 OBJECTIFS

Cette étude s'inscrit dans le cadre du projet COMERN (Collaborative Mercury Research Network). Sa mission consiste à intégrer les efforts de recherches au Canada pour arriver à une meilleure compréhension, à l'échelle des écosystèmes, des processus qui contrôlent les échanges et l'accumulation du mercure dans la région Nord du continent

Américain. Dans le cadre de cette étude, notre projet portait sur la compréhension des processus d'oxydoréduction du Hg (Hg^0 ? HgII et HgII ? Hg^0) dans un marais. Plus particulièrement, nous voulions étudier l'influence des macrophytes et des épiphytes associées sur ces processus.

Cette étude se divise en deux parties. Premièrement nous désirons évaluer l'impact des bancs de macrophytes de différents types (émergents, flottants et submergés) avec des profils en profondeur et cela, à différentes saisons. Deuxièmement, nous voulons étudier le rôle de macrophytes submergées (*Ceratophyllum* sp.) et des épiphytes associées sur les processus d'oxydoréduction du Hg par des incubations.

Nous avons vu précédemment qu'il existait plusieurs processus biologiques de réduction du Hg. Certains même impliquent les plantes et la photosynthèse. Grâce aux profils en profondeur menés dans les bancs de macrophytes, nous serons en mesure de vérifier 1) si les bancs de macrophytes influencent la formation de Hg^0 , 2) si cette influence existe tout au long de la saison, 3) où se situe les zones de réduction ou d'oxydation du Hg^0 , 4) si la photosynthèse est impliquée et 5) les paramètres physico-chimiques déterminants. Enfin, les incubations nous permettront de caractériser l'influence d'un macrophyte submergée (*Ceratophyllum* sp.) et ses épiphytes associées sur le processus d'oxydoréduction du Hg. Nous tenterons de déterminer 1) si les macrophytes et les épiphytes associées réduisent ou oxydent le Hg, 2) si les macrophytes seules et les épiphytes seules réduisent ou oxydent le Hg, 3) si l'ajout de MeHg aux macrophytes et épiphytes associées entraîne une production de Hg^0 .

Cette étude permettra de mieux comprendre les phénomènes d'oxydoréduction biologique du Hg dans un marais à des niveaux de contamination naturelle, de discriminer les acteurs de cette réduction et de mettre en évidence les facteurs influençant cette réaction. De plus ce projet est novateur car il s'agit de la première étude sur la dynamique du Hg élémentaire en zones humides fluviales tempérées; il existe peu sinon aucun profil de MGD à une telle résolution spatiale (10 à 20 cm) dans la littérature.

3 MATÉRIEL ET MÉTHODES

3.1 Lavage ultra-propre

Les analyses de mercure élémentaire (Hg^0) tout comme toutes les analyses de métaux traces requièrent une attention particulière pour le lavage des contenants et le matériel utile pour les prélèvements et les mesures.

Dans notre laboratoire et sur le terrain, toutes les bouteilles de Téflon®, de quartz, les lignes de Téflon®, etc... sont lavées dans un bain d'acide nitrique à 15% (grade ACS réactif, J.. Baker, Phillipsburg, U.S.A) pendant une nuit puis rincées à l'eau distillée 5 fois et à l'eau ultra pure (Milli-Q system; résistivité > 18.2 Megohm-cm) trois fois. Enfin pour les prélèvements d'eau sur le terrain, les bouteilles de Téflon® ou de quartz et les lignes de Téflon® sont rincées avec l'eau du milieu à la profondeur d'échantillonnage.

Toutes les manipulations sur le terrain et au laboratoire sont effectuées avec des gants en latex sans poudre (Latex gloves-powder free, VWR Canlab, Mississauga, Ontario).

3.2 Analyse du Hg élémentaire et autres formes de Hg

Pour mesurer le Hg élémentaire contenu dans l'eau, chaque échantillon (250 ml) est délicatement transvidé dans un bulleur en verre ambré de 1 litre. Puis l'échantillon est bullé pendant 15 minutes avec de l'air ambiant purifié par un filtre de charbon actif (Tekran® Model 1100 Zero Air Generator ; Figure 12).

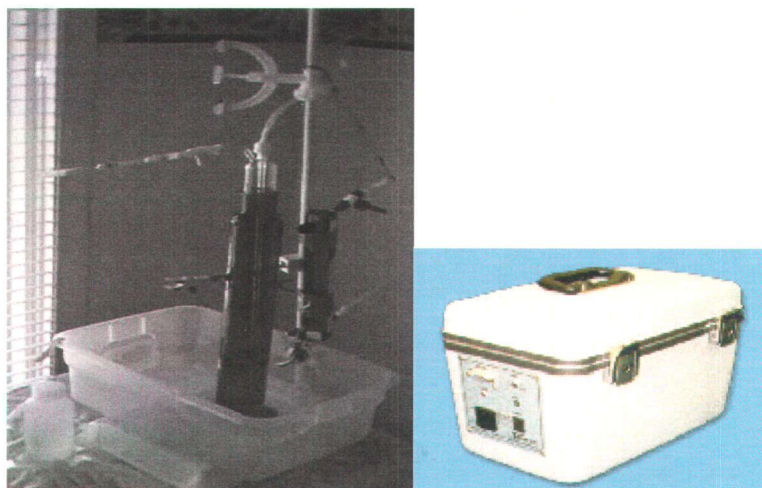


Figure 12: Photo d'un bulleur ambré et du générateur d'air modèle 1100 de Tekran®

Pour s'assurer que l'air délivré est parfaitement dépourvu de Hg élémentaire, nous avons placé avant la prise d'air et en sortie du générateur d'air des trappes d'or (tube de verre avec du sable recouvert d'or : Fitzgerald et Gill, 1979). Les bulleurs sont ambrés pour limiter l'exposition lumineuse des échantillons, de plus l'analyse des échantillons s'est effectuée dans une pièce sombre.

Le Hg^0 , qui a quitté l'échantillon sous l'effet de bullage, se retrouve piégé sur une trappe d'or (par amalgamation du Hg sur l'or) placée à la sortie du bulleur. Cette trappe est appelée « trappe d'échantillonnage ». Cette trappe est ensuite connectée à une bouteille d'argon ultra pure (UHP 5.0; avec à sa sortie une trappe d'or) pour la sécher pendant une minute. Après le séchage, elle est connectée au système analytique Figure 13).

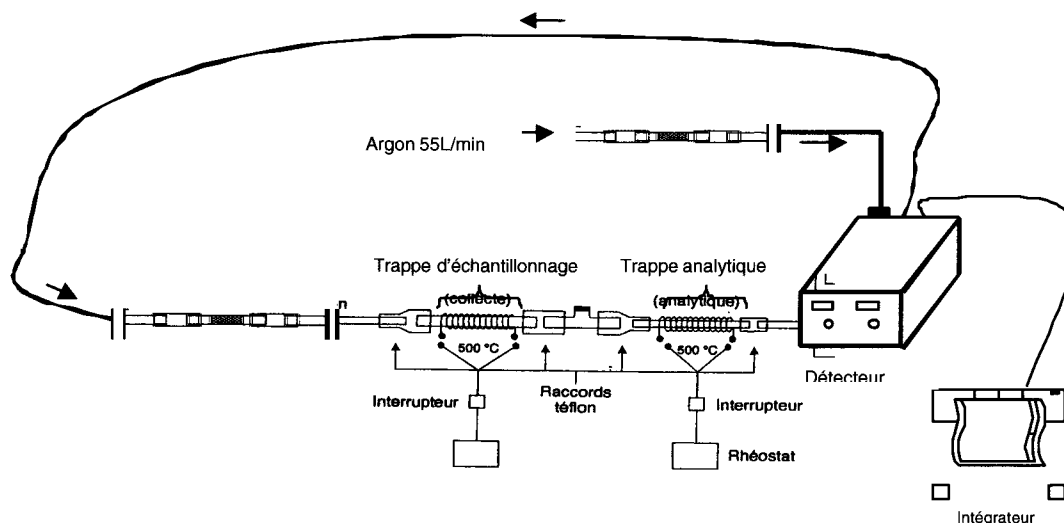


Figure 13: Schéma de la ligne analytique avec double amalgamation

La trappe d'échantillonnage est alors désorbée par pyrolyse (300°C). Le Hg^0 libéré par la chaleur vient s'adsorber sur la seconde trappe d'or (trappe analytique). Celle-ci est à son tour désorbée et le Hg^0 libéré est quantifié par le détecteur (Spectrométrie atomique de fluorescence à vapeur froide (SAFVF); Tekran® Model 2500). La technique de double amalgamation permet une analyse plus fiable car il y a des trappes qui servent à la collecte de l'échantillon et une trappe qui sert à l'analyse. La trappe analytique peut donc être calibrée seul et plus régulièrement. La limite de détection de ce système d'analyse a été établit à 7.4 ± 11.1 pg/L pour des échantillons de 500 mL.

Pour mesurer le Hg total et dissous aqueux, l'analyse se fait sur le même principe de base : volatilisation du Hg^0 par un système d'évasion, préconcentration par amalgamation sur une trappe d'or, désorption du Hg^0 par pyrolyse puis détection du Hg par SAFVF (Tekran 2600, Toronto, Canada). Mais la mesure du Hg aqueux total et dissous nécessite au préalable une digestion afin d'amener le Hg sous une forme plus simple, facilement réductible. Le BrCl est utilisé comme oxydant de la matière organique afin de dissocier le Hg des complexes organiques. Le BrCl était une solution combiné de KBrO_3 (grade ACS réactif, J.T. Baker, Phillipsburg, U.S.A) 1.1 % (P/V), de KBr (grade ACS réactif, J.T. Baker, Phillipsburg, U.S.A) 1.5 % (P/V) et d'acide chlorhydrique (grade ACS réactif, J.T. Baker, Phillipsburg, U.S.A) 80 % (V/V). L'excès de BrCl , suite à

l'oxydation des complexes organiques de Hg, a été neutralisé par l'ajout d'hydroxylamine (grade ACS réactif, J.T. Fischer Scientific, Montréal, Canada). Le Hg était ensuite réduit sous forme élémentaire par le SnCl_2 (grade ACS réactif, J.T. Baker, Phillipsburg, U.S.A) et capté sur la trappe d'or (amalgamation).

3.3 Profils spatio-temporelles des concentrations de Hg élémentaire

Pour étudier la distribution du Hg^0 dans la colonne d'eau au sein d'un banc de macrophytes, nous avons réalisé plusieurs profils en profondeur durant l'été, l'automne et l'hiver 2002, et le printemps et l'été 2003. Les prélèvements ont été réalisés, depuis la chaloupe, avec une pompe péristaltique (250 mL/min.) et une ligne de Téflon® recouverte par un tube de néoprène noir opaque à la lumière. L'échantillonnage en surface a été réalisé à la main à environ 5 cm de la surface et les prélèvements en profondeur ont été réalisés à un intervalle de 10, 20 ou 30 cm selon la profondeur de la colonne d'eau. Les bouteilles (quartz ou Téflon®) étaient remplies protégées dans un sac noir et maintenues dans une glacière après être remplies. L'espace de tête dans chacune des bouteilles a été soigneusement évité afin de minimiser l'évasion du Hg^0 . L'analyse du Hg^0 était effectuée dans un délai de 3 heures après le début de l'échantillonnage.

Pour la période d'hiver, les mêmes techniques d'échantillonnages ont été utilisées. Mais pour atteindre l'eau, un trou d'environ 10 cm de diamètre a été réalisé pour introduire le tube de téflon.

3.4 Expériences d'incubation

Pour mesurer l'effet des macrophytes sur la photoréduction au sein d'un marécage, nous avons réalisé des expériences de réduction en incubant des échantillons d'eau filtrée (filtre 0.45µm). L'eau était prélevée sous la surface (5-10 cm) directement avec des tubes de quartz (Ø 8 cm x 40 cm) ou des bouteilles de Téflon® (Figure 14) pendant la nuit (entre 23h et 24h). Un soin particulier est porté pour éviter qu'un volume d'air ne se retrouve dans les bouteilles, ceci afin d'éviter les pertes de Hg^0 dégazé dans cette espace. Les bouteilles sont alors transportées dans une glacière.



Figure 14: photos représentant les incubations d'eau et différents traitements (à droite des bouteilles en quartz et à gauche des bouteilles de téflon)

Les expériences ont été menées sur le terrain d'une maison privée non loin du site d'échantillonnage. Un soin particulier a été pris pour que l'exposition au soleil soit maximale pendant l'incubation. Ainsi les bacs étaient déplacés de façon à limiter l'ombrage des rebords du bac.

Lors des expériences, les bouteilles sont placées horizontalement dans des bacs en plastique remplis d'eau du milieu. L'eau des bacs est renouvelée pour maintenir une température constante. De plus, des bouteilles (quartz ou Téflon®) étaient maintenues au noir pour avoir un contrôle sans l'effet de la lumière.

Différents traitements ont été appliqués au cours des incubations :

- Incubation d'eau: Un traitement sans filtre (l'eau reçoit toutes les longueurs d'onde lumineuse), un traitement avec filtres (le filtre mylar élimine les UV B, le filtre UV-Lee élimine les UV A et les UV B, une moustiquaire élimine 50 % de spectre total).
- Incubation de macrophytes : une expérience avec macrophytes et épiphytes associées (*Ceratophyllum* sp.), une expérience avec *Ceratophyllum* sp. seul (sans les épiphytes) et une suspension d'épiphytes (300 mL^{-1}) provenant de *Ceratophyllum* sp. et une expérience avec un ajout de MeHg (0.5 ng.L^{-1}) à l'eau et aux macrophytes.

- Incubation de sédiment : Un traitement avec du sédiment de surface mélangé à de l'eau de fond anoxique et un traitement avec du sédiment et un ajout de chloroforme. Dans ce traitement les sédiments étaient re-suspendu dans l'eau puis au cours de l'incubation il se re-déposaient.

Pour ces différentes incubations, nous avons fait varier la masse de macrophytes incubées (10, 20 et 40 g.L⁻¹) et le temps d'incubation. Nous avons utilisé la partie terminale du macrophyte recueillis la nuit. C'est la partie la plus en surface et donc aussi la plus jeune. Pour les incubations avec des épiphytes seules, celles-ci ont été préalablement détachées du macrophyte par une agitation de 9 minutes dans une bouteille de Téflon® avec de l'eau de surface du marais prélevée la nuit. Le jus obtenu est homogénéisé et réparti au hasard dans les bouteilles de quartz pour l'incubation.

Toutes les incubations sont réalisées en incubant des échantillons d'eau sous le soleil à des périodes semblables au cours de la journée (~12h). Enfin, les eaux d'incubation ont été récoltées pendant la nuit pour limiter la présence de réducteur ou d'oxydant formés pendant la journée.

3.5 Mesures auxiliaires

La lumière solaire a été mesurée pour les profils avec un luminomètre LICOR modèle LI-1000 qui intègre l'énergie incidente (photons) entre 400 et 700 nm (énergie total) utilisant une sonde sphérique soit par un luminomètre Biospherical QSL-101 et pour les incubations soit avec un spectroradiomètre Fieldspec VNIR (Analytical Spectral Devices, Boulder, CO, USA) qui permet la détermination d'un spectre total de l'énergie incidente entre 350 et 900 nm avec une résolution de 2 nm soit avec un Hobo micro station (HOBO Weather Station Photosynthetic Light (PAR) Smart Sensor).

Des mesures et des prélèvements, en vue de connaître les paramètres physico-chimiques des bancs de macrophytes, ont été effectués, tel que le pH (Hanna Instrument Inc model HI9024/HI9025, Woonsocket, USA), l'oxygène dissous et la température (YSI Inc. Model 50B, Yellow Springs, USA), le carbone organique dissous (analysé avec Shimadzu TOC-5000) et les cations majeurs (analysé par AES, Varian SpectrAA-20). Enfin des prélèvements supplémentaires d'eau sont pris pour mesurer le Hg total et

dissous (filtré avec une cartouche à 0.45µm en ligne). Dans le cas des profils, l'échantillonnage de ces paramètres est réalisé aux plus proches des profondeurs des prélèvements du Hg⁰.

Enfin, l'épaisseur des macrophytes a été estimée soit visuellement (en surface en septembre) soit par une caméra à infra-rouge plongée sous l'eau (avril) soit par arrachage séquentiel (novembre et juin). Une pince plongée de plus en plus profond nous a permis de déterminer approximativement la profondeur à laquelle ce trouvé le banc de *Ceratophyllum*.

Aucune mesure de densité n'est rapporté dans ce mémoire.

4 LA PRODUCTION DU MERCURE GAZEUX DISSOUS (MGD) DANS LE MARAIS DE LA BAIE ST-FRANÇOIS (LAC ST-PIERRE)

4.1 Les limites de la photoproduction du MGD

4.1.1 Atténuation de la lumière dans la colonne d'eau et MGD

Plusieurs paramètres peuvent expliquer l'atténuation de la lumière dans la colonne d'eau. Le carbone organique particulaire et dissous (les acides humiques et fulviques) et les matières en suspension sont des paramètres importants qui influencent la pénétration du rayonnement solaire.

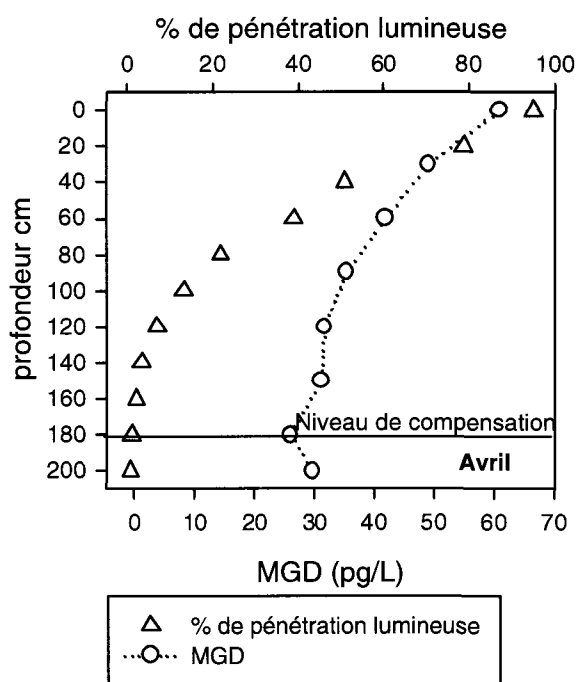


Figure 15: Profil de l'extinction lumineuse et du MGD (avril 2003)

La Figure 15 montre l'extinction de la lumière le long de la colonne d'eau dans le marécage au mois d'avril. Ce profil illustre l'atténuation de la lumière en l'absence de banc de macrophytes.

En surface, l'énergie lumineuse représente 95 % de la lumière incidente et atteint 1 % à 180 cm. A partir du profil de lumière nous pouvons définir deux zones. La zone photique est la couche d'eau traversée par une intensité lumineuse supérieure à 1% de

l'intensité arrivant à la surface de l'eau. La limite de cette zone avec la couche inférieure est appelée niveau de compensation et correspond à la limite de croissance des végétaux chlorophylliens. Ici on observe que la zone photique atteint 180 cm, c'est à dire presque le fond de la colonne d'eau.

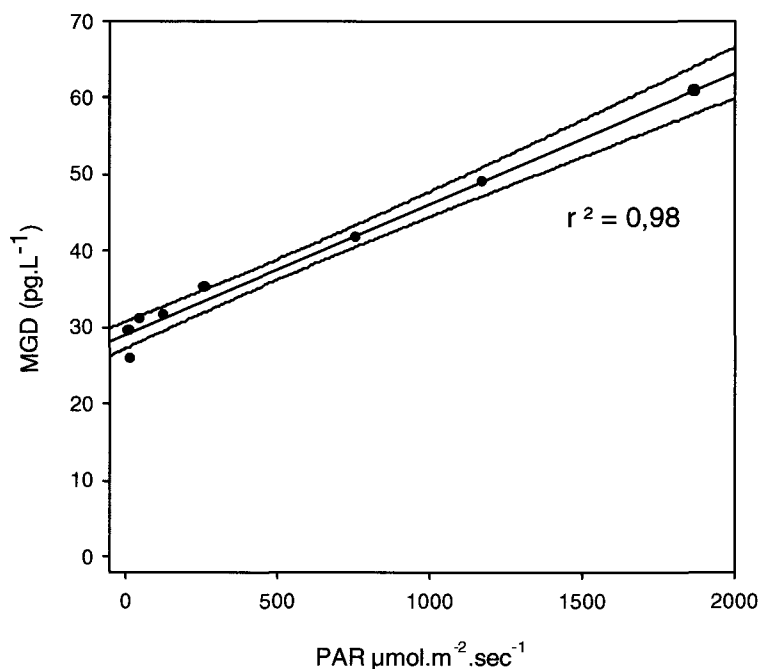


Figure 16: Relation entre la concentration de MGD et l'énergie lumineuse dans la colonne d'eau (en avril).

Nous notons que les concentrations en MGD sont plus élevées (60 pg.L^{-1}) là où l'énergie lumineuse est la plus forte ($1868 \text{ } \mu\text{moles/m}^2/\text{sec}^{-1}$; Figure 16) car très peu atténuée (95 % de lumière pénètre la surface de l'eau; Figure 15). Les concentrations en MGD décroissent avec la profondeur (Figure 15) mais n'atteignent pas des valeurs nuls au fond (29.6 pg.L^{-1}). La relation (Figure 16) nous montre bien l'influence de la lumière sur la production du MGD mais nous pouvons supposer qu'il existe une autre source de production de MGD non lié à la lumière qui vient du sédiment.

Comme des études antérieures ont pu le montrer (Amyot et *al.*, 1994; Vandal et Fitzgerald, 1995; Amyot et *al.* 1997), la production de MGD est plus élevée à l'interface air-eau sous l'influence des processus photochimiques et diminue avec la profondeur.

4.1.2 Atténuation de la lumière sous un banc de macrophytes et production de MGD

Nous avons vu précédemment que la diminution de la pénétration de la lumière liée à la qualité de l'eau seulement pouvait limiter la production de MGD en surface. Afin de mesurer l'influence des macrophytes *in situ* sur la pénétration de la lumière et sur les concentrations en MGD, nous avons conduit une série de profils en septembre 2002 dans trois bancs de macrophytes (*Scirpus* sp., *Nenuphare* sp. et *Ceratophyllum* sp.) et une zone ouverte sans macrophytes .

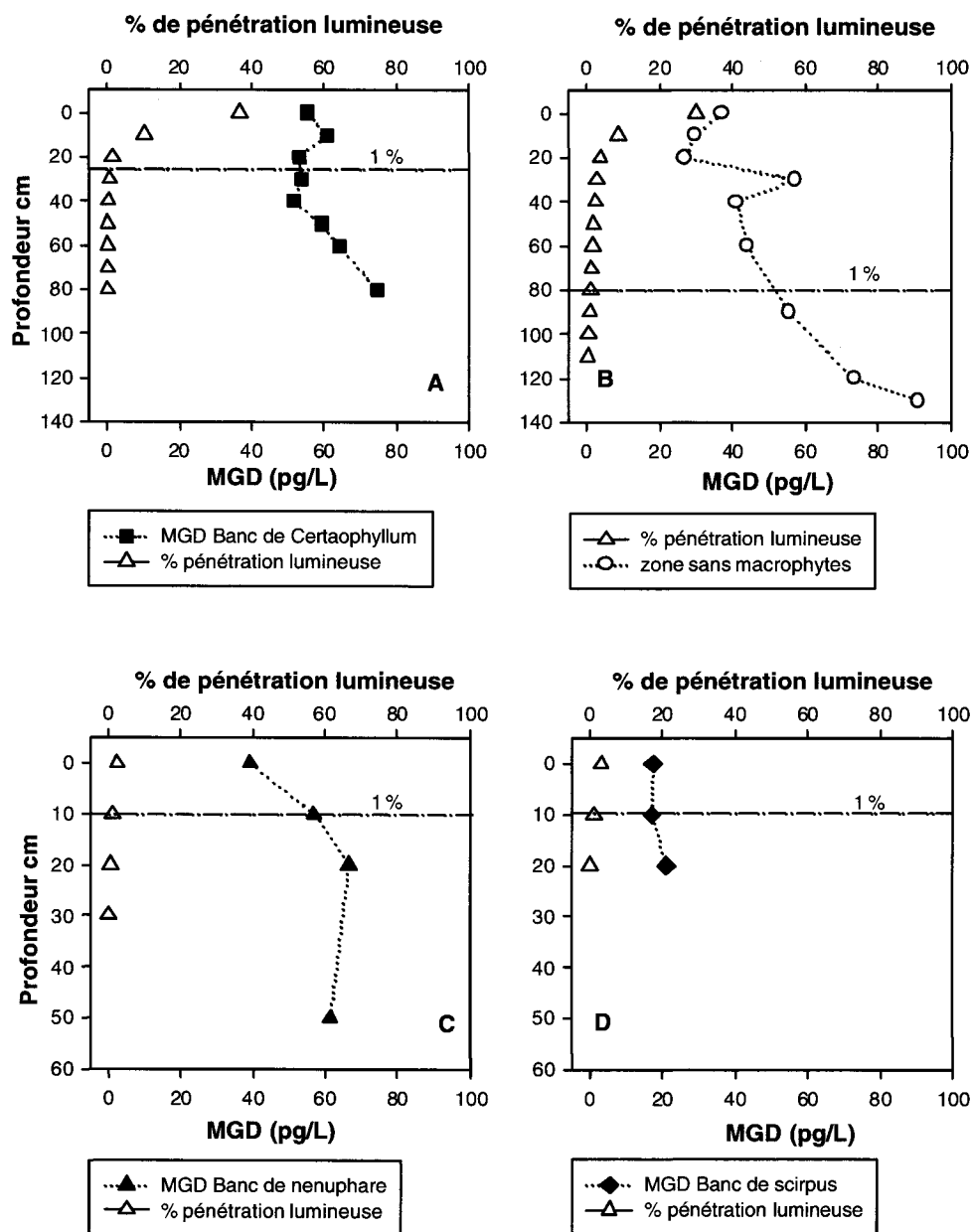


Figure 17: Profils de l'extinction lumineuse et du MGD dans différents bancs de macrophytes (septembre 2002).

Les profils d'extinction lumineuse sont très différents selon le type de macrophyte. Le minimum de lumière se retrouve sous un banc de *Nenuphar* sp. et sous un banc de *Scirpus* sp.. En effet dans ces deux types de bancs, la surface de l'eau ne reçoit que de 2 à 3 % de la lumière incidente. Ceci s'explique facilement avec le type de couverture végétale. Dans le cas du banc de *Nenuphar* sp., les larges feuilles recouvrent la totalité de la surface de l'eau ne laissant passer la lumière qu'entre les feuilles, alors que les bancs de *Scirpus* sp. forment un épais couvert végétal avec leurs longues tiges de plus de un mètre au dessus de l'eau (Figure 18). Le niveau de compensation pour ces deux bancs est atteint à 10 cm de la surface.



Scirpus sp

Nenuphar sp

Ceratophyllum sp

Figure 18: Photo représentant un banc de *Ceratophyllum* sp., de *Nenuphar* sp. et de *Scirpus* sp. en septembre 2002.

Le banc de *Ceratophyllum* sp. laisse pénétrer plus de lumière en surface (36.6%) et le niveau de compensation est atteint à 25 cm. Là encore, la morphologie du macrophyte peut expliquer l'atténuation lumineuse. Le banc de *Ceratophyllum* sp. forme un tapis végétal qui se densifie en profondeur. En surface, les feuilles-tiges ne recouvrent pas de façons homogènes la surface de l'eau.



Figure 19 : Photos représentant un banc et une tige de *Ceratophyllum* sp.

Enfin on peut constater que le pourcentage de pénétration lumineuse en surface est plus faible en septembre par rapport en avril (Figure 15 et Figure 17, B) dans la zone sans macrophytes. On peut supposer qu'en septembre la population algale est plus importante ainsi que la resuspension des sédiments. De plus nous observons des concentrations en carbone organique dissous (COD) plus élevées en septembre (22 mg.L^{-1}) par rapport à avril (14 mg.L^{-1}).

Les bancs de macrophytes montrent des profils de MGD différents. Le MGD varie entre 20 pg.L^{-1} (Figure 17, D) et 95 pg.L^{-1} (Figure 17, B). Pour le banc de scirpe (Figure 17, D), les concentrations sont homogènes de la surface au fond (17 à 21 pg.L^{-1}). Pour le banc de nénuphar (Figure 17, C), le MGD est plus faible en surface (39 pg.L^{-1}) et augmente jusqu'à 20 cm (66 pg.L^{-1}) puis reste homogène jusqu'au fond (61 pg.L^{-1}). Dans le banc de *Ceratophyllum* sp. (Figure 17, A), on observe deux zones. De la surface à 40 cm , les concentrations sont homogènes ($\approx 53 \text{ pg.L}^{-1}$) puis augmentent jusqu'au fond (74 pg.L^{-1}). Le profil de la zone sans macrophytes montre aussi deux zones. La première en surface montre que le MGD diminue (37 à 26 pg.L^{-1}) avec la diminution de la pénétration lumineuse (30 à 9%) puis les concentrations augmentent jusqu'au fond (41 à 91 pg.L^{-1}).

Nous pouvons voir que les bancs de macrophytes diminuent la pénétration de la lumière de façon différente et que les profils de MGD sont aussi différents d'un banc à un autre. Nos résultats indiquent clairement que la lumière ne peut à elle seule, expliquer la distribution en profondeur des concentrations en MGD. Les profils montrent aussi que la profondeur de l'eau varie aux différents sites (Figure 17).

4.2 La production de MGD dans un banc de *Ceratophyllum* sp.

Les fluctuations du niveau d'eau et la difficulté pour se rendre au site d'échantillonnage au cours de la saison ne nous ont pas permis d'échantillonner tous les bancs de macrophytes. Nous avons donc concentré notre étude sur le banc de *Ceratophyllum* sp. qui a gardé tout au long de la saison un niveau d'eau suffisant.

4.2.1 La photoproduction du MGD en surface

Selon la littérature, le MGD est principalement photoproduit en surface. Habituellement, la concentration en MGD est plus élevée à l'interface air-eau, diminue avec la profondeur (Amyot et *al.*, 1994; Vandal et Fitzgerald, 1995; Amyot et *al.* 1997) et atteint un maximum en été (Jacobs et *al.*, 1995). Nous pouvons regarder si l'effet des saisons est aussi observé dans un milieu marécageux. Pour cela nous avons échantillonné en septembre, novembre (sous un couvert de glace de 15 cm), en avril et en juin (Figure 20).



Figure 20: Photographies des sites d'échantillonnage au cours de la saison 2002-2003

L'énergie lumineuse joue un rôle important dans les concentrations de MGD produit en surface mais la présence ou l'absence de macrophytes ou d'un couvert de glace, les

variations de température, le vent et les précipitations sont aussi des variables qui peuvent influencer les concentrations de MGD en surface. La Figure 21 présente une moyenne des concentrations de MGD en surface comprises entre 0 et 20 cm dans un banc de *Ceratophyllum* sp. et dans une zone sans macrophytes ainsi que la température, la lumière à la surface et la hauteur du banc de *Ceratophyllum* sp. rapportée en pourcentage de la hauteur de la colonne d'eau au moment de l'échantillonnage. Ces données proviennent des données de profils pris au cours de la saison 2002-2003 discutées à la section 4.2.2.

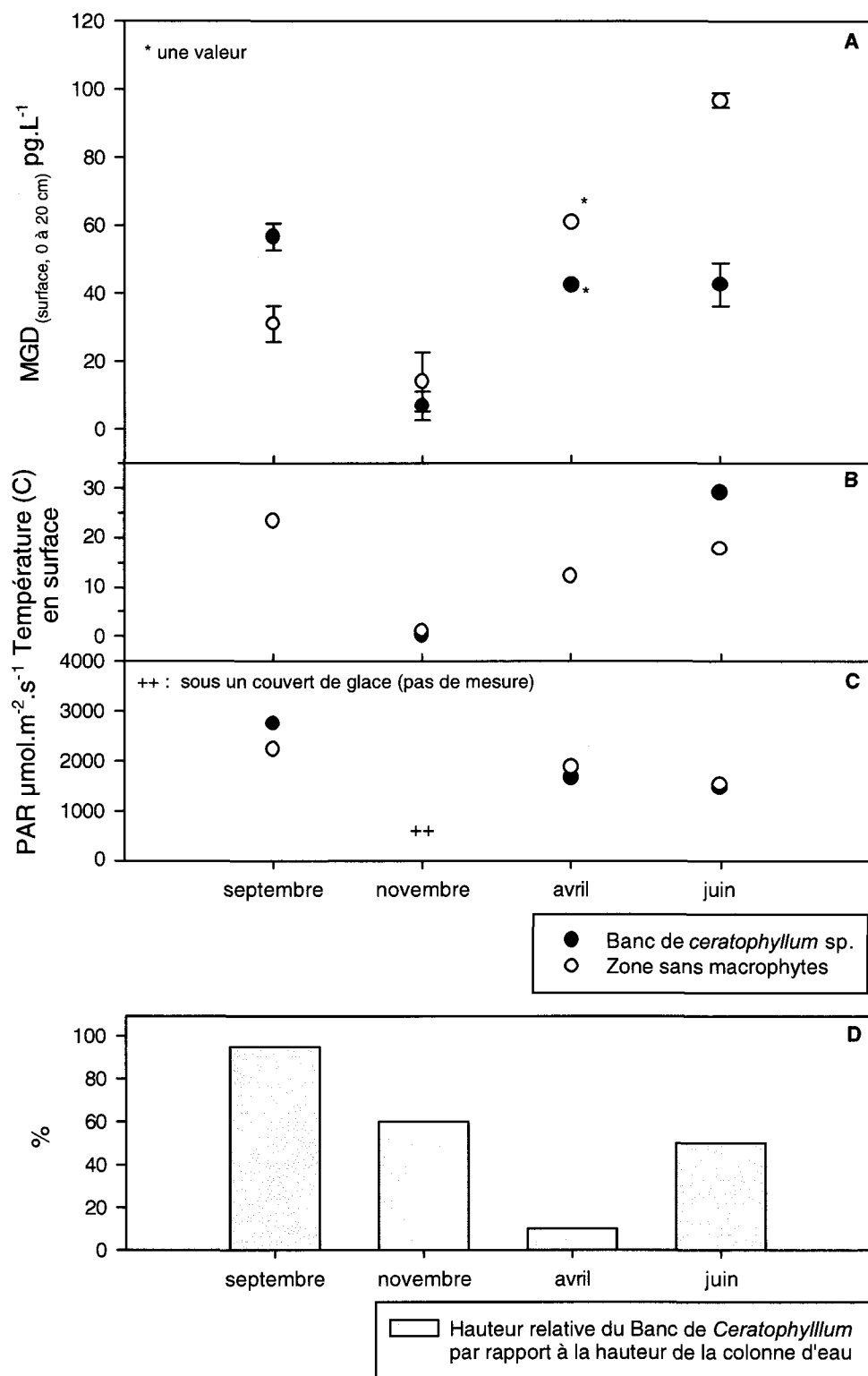


Figure 21 : Paramètres influençant la production du MGD en milieu naturel.

Les concentrations en MGD les plus élevées se retrouvent en avril et en juin dans la zone sans macrophytes et en septembre dans le banc de *Ceratophyllum* sp. et les plus faibles sont observées sous la glace en novembre (Figure 21; A) aussi bien dans le banc de *Ceratophyllum* sp. (Figure 21; D) que dans la zone sans macrophytes. Nous pouvons voir des différences entre les concentrations de MGD en surface entre le banc de *Ceratophyllum* sp. et la zone sans macrophytes. Ainsi, en septembre 2002, la moyenne du MGD dans le banc de *Ceratophyllum* sp. est significativement plus élevée que celle de la zone sans macrophytes (test t avec $p < 0.05$). Alors qu'en avril et en juin 2003 il semble que les concentrations de surface de la zone sans macrophytes soient plus élevées que celles dans le banc de *Ceratophyllum* sp.. Les échantillonnages du banc de *Ceratophyllum* sp. et de la zone sans macrophytes en juin ont été réalisés avec 15 jours d'intervalle. Même si l'intensité lumineuse était identique ces deux journées (Figure 21; C), la force du vent et la température de l'air étaient différentes. En effet, les données de vent et de température recueillies à partir de la station météo du lac St-Pierre révèlent des différences importantes pour ces variables (Tableau 5).

Tableau 5: Données météorologiques au niveau du lac St-Pierre

	Vent km/h entre 12 et 15 h	Température air (C°) entre 12 et 15 h
Les deux sites: 4-5 septembre 2002	24-35	19-23
Les deux sites: 30 avril 2003	15	7
Zone sans macrophytes: 11 juin 2003	7-17	14
Banc de <i>Ceratophyllum</i> sp.: 26 juin 2003	26-30	29

La vitesse du vent contribue à diminuer la couche intercalaire et favorise l'évasion du MGD hors de la surface d'eau (Ebinghaus et *al.*, 1999). De plus les macrophytes en juin n'interagissent pas physiquement avec la surface car ils ne sont présents qu'à la moitié de la colonne d'eau. Donc la différence de concentration de MGD observée entre

la zone sans macrophytes et le banc de *Ceratophyllum* sp. semble être dû aux vents. On peut aussi faire la même hypothèse pour la différence en septembre entre les deux sites (Figure 21; A). Mais là ce serait la présence des macrophytes en surface qui viendrait limiter l'effet du vent. La présence de macrophytes en surface réduirait les turbulences dues au vent et par conséquent limiterait l'évasion du MGD au niveau du banc de *Ceratophyllum* sp.. L'absence de macrophytes en surface dans la zone sans macrophyte permet au vent d'agiter la surface de l'eau, ce qui augmente l'évasion du MGD, réduisant la concentration de celui-ci en surface.

Les variations saisonnières similaires de température et des concentrations de MGD suggèrent une influence de la température sur la formation de MGD (Figure 21). Mais il est difficile de séparer l'effet de la température, de la lumière et du vent *in situ*.

Les concentrations en surface peuvent être expliquées par différentes variables telles que la température, la lumière et la présence ou non de macrophytes. Mais la lumière (Amyot et *al.*, 1994) et le vent (Ebinghaus et *al.*, 1999) sont probablement les variables les plus importantes pour expliquer les concentrations en surface dans un banc de *Ceratophyllum* sp..

4.2.2 Autres variables influençant la production du MGD en profondeur dans un banc de *Ceratophyllum* sp.

L'étude des concentrations de MGD dans différents bancs de macrophytes (Figure 17) nous indique que la lumière n'est pas le seul processus impliqué dans la production de MGD. Les profils de lumière dans un milieu marécageux ne peuvent pas expliquer seuls les fortes concentrations retrouvées dans la colonne d'eau.

Si nous compilons l'ensemble des données de MGD recueillies sur la période d'étude pour le banc de *Ceratophyllum* sp. (Tableau 6), il n'y a pas de différence entre les concentrations de MGD produites en surface et dans les fonds oxiques. En revanche, les fonds anoxiques sont plus concentrés que la surface et les fonds oxiques (ANOVA; Tableau 6). Ceci indique que les concentrations en MGD ne sont pas seulement liées au processus photochimique. De plus, l'absence d'oxygène semble jouer un rôle important pour expliquer les concentrations de MGD au fond.

Tableau 6: Moyenne des données de MGD dans un banc de *Ceratophyllum* sp. et dans la zone sans macrophytes au cours de la saison 2002-2003.

MGD (pg.L ⁻¹)	1-Surface	2-Fond oxiq	3-Fond anoxique
Moyenne	50.7	36.7	69.9
Écart type	20.5	24.9	11.1
Probabilité (ANOVA)	1-2 ; p > 0.05 1-3 ; p < 0.05	2-1 ; p > 0.05 2-3; p < 0.01	1-3 ; p < 0.05 3-2; p < 0.01

Comme nous l'avons vu précédemment, en l'absence de banc de macrophytes, les concentrations de MGD en surface semblent essentiellement dirigées par le phénomène de photoréduction (section: 4.1.1). Mais afin de voir si d'autres zones de production peuvent exister au sein des bancs de macrophytes et de la zone sans macrophytes, nous pouvons étudier les profils en profondeur échantillonnés aux différentes périodes (septembre, novembre, avril et juin).

4.2.2.1 Septembre 2002

Dans le profil de septembre, nous pouvons discerner deux zones de production de MGD aussi bien dans le banc de *Ceratophyllum* sp. (Figure 22 A) que dans la zone sans macrophytes (Figure 22 B): la zone de surface jusqu'à 40 cm (51 à 60 pg.L⁻¹) et la zone profonde après 40 cm (59 à 74 pg.L⁻¹).

Dans le banc de *Ceratophyllum* sp., les concentrations en MGD sont homogènes dans la première zone (≈ 55 pg.L⁻¹ de 0 à 40 cm) et dans la seconde (40 cm au fond) les concentrations augmentent jusqu'au fond pour atteindre un maximum au plus proche du sédiment (74 pg.L⁻¹). Dans la zone sans macrophytes, la zone de surface montre des concentrations en MGD plus faibles et qui décroissent entre la surface et 20 cm (37 à 26 pg.L⁻¹). On note un pic au niveau de la thermocline (60 pg.L⁻¹ à 30 cm). Puis dans la zone profonde (après 40 cm) les concentrations augmentent pour atteindre un maximum au dessus du sédiment (91 pg.L⁻¹).

La limite entre la zone oxiq et la zone anoxique est aussi la séparation entre la zone de surface et la zone profonde. Dans le banc de *Ceratophyllum* sp., l'oxygène dissous est sur-saturé en surface (16 mg.L⁻¹), diminue rapidement jusqu'à 0.7 mg.L⁻¹ à 40

cm et enfin est nul au-dessus des sédiments. Dans les bancs de macrophytes, la distribution de l'oxygène est très stratifiée. La stratification est le résultat de la production (photosynthèse) et de la consommation (respiration) de l'oxygène. Ainsi de grandes quantités d'oxygène sont utilisées la nuit pour la respiration des plantes et par les bactéries pour la dégradation dans les zones riches en carbone organique dissous et particulaire (Wetzel 2001, section 9, V, D).

Dans la zone sans macrophytes, l'oxygène dissous en surface est plus faible que dans le banc de *Ceratophyllum* sp. (6.6 mg.L^{-1}), diminue rapidement jusqu'à 0.7 mg.L^{-1} à 40 cm et atteint l'anoxie au-dessus des sédiments. Quand de grandes quantités de macrophytes meurent, une intense décomposition peut causer un sévère déficit en oxygène pour plusieurs mois et même s'étendre aux zones ouvertes sans macrophytes (Thomas, 1960).

Le profil de pénétration lumineuse est différent entre les deux sites. La présence des macrophytes submergées influence la pénétration de la lumière. En effet, dans le banc de *Ceratophyllum* sp., la zone de compensation (1 %) est atteinte à 30 cm. Alors qu'elle atteint 90 cm dans la zone sans macrophytes. Si le profil de lumière dans la zone sans macrophytes permet d'expliquer une partie du profil de MGD en surface (lumière et MGD décroissent ensemble entre 0 et 20 cm), il n'explique pas seul le profil de MGD dans le banc de *Ceratophyllum* sp.. En effet, la diminution d'énergie lumineuse dû à l'obstruction physique des macrophytes n'entraîne pas de diminution des concentrations en MGD. La seule différence entre les deux sites est la présence de macrophytes submergées.

Quel est le rôle des macrophytes? Plusieurs hypothèses se présentent mais n'ont pu être vérifiées *in situ*. Les plantes par la photosynthèse pourraient produire du Hg élémentaire ou rejeter un agent actif dans la réduction du HgII en Hg° (section 1.2.3.2). De plus les plantes submergées sont de bons supports aux particules, épiphytes et bactéries (Wetzel 2001, section 19,I,A,2) qui peuvent intervenir dans la réduction du Hg(II) dissous dans l'eau (section 1.2.4). Enfin, de façon plus physique, les macrophytes submergées vont réduire les perturbations de l'eau liées au vent, réduisant ainsi l'évasion (section 1.2.3.1). Le profil de température dans la zone sans macrophytes montre une

zone de mélange plus prononcée avec des températures homogènes sur 30 cm alors que dans le banc de *Ceratophyllum* sp. les chaudes températures de surface s'enfoncent moins radicalement (Figure 22). Ces différentes hypothèses pourraient être responsables du gain de MGD dans la zone supérieur du banc de *Ceratophyllum* sp. par rapport à la zone sans macrophytes. Dans la zone sans macrophytes, l'atténuation de lumière induite par les concentrations en carbone plus élevées (Figure 22; 20-25 mg.L⁻¹) peut limiter la réduction du HgII en Hg°. En revanche, les concentrations en Hg total et dissous sont homogènes le long de la colonne d'eau (3 ng.L⁻¹) pour les deux sites. Elles ne permettent pas d'expliquer les différences de concentration en MGD en surface dans les deux sites.

La concentration de MGD est maximal proche du sédiment sous 40 cm d'anoxie dans le banc de *Ceratophyllum* sp. (74 pg.L⁻¹) et sous 110 cm d'anoxie dans la zone sans macrophytes (91 pg.L⁻¹). La concentration de MGD diminue en remontant ce qui laisse supposer que le sédiment serait la source de production du MGD. En fin de période estivale (septembre), la dégradation de la matière organique par les bactéries rend le milieu anoxique et riche en carbone organique dissous. L'activité microbienne pourrait être responsable du pic de MGD retrouvé au fond. Mais des études montrent aussi que les acides humiques en milieu anoxique pourraient former du MGD (section 1.2.4.2). La zone sans macrophytes montre des concentrations en MGD plus élevées dans le fond que celles du banc de *Ceratophyllum* sp.. Deux hypothèses peuvent expliquer ceci: l'activité des macrophytes crée un apport d'oxygène ou rejette des oxydants qui viennent limiter la réduction du Hg ou bien l'anoxie plus profonde dans la zone sans macrophyte favorise les processus de réduction biotique et/ou abiotique du Hg(II).

Septembre

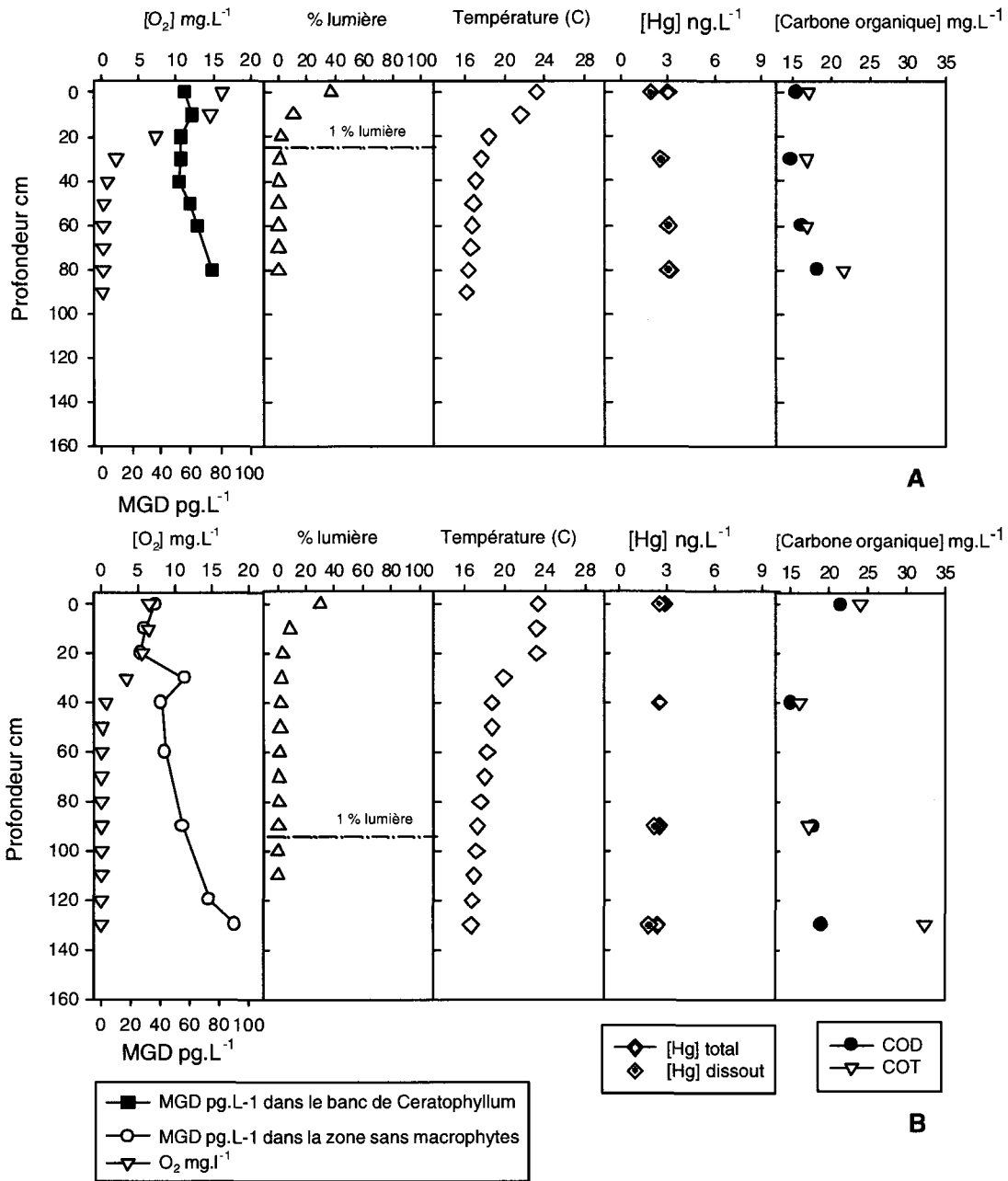


Figure 22 : Distribution du MGD et de plusieurs variables dans la colonne d'eau d'un banc de *ceratophyllum* sp. et d'une zone sans macrophytes au mois de septembre 2002.

4.2.2.2 Novembre 2002

En novembre, la glace avait déjà recouvert la rivière et le marais. Au site d'échantillonnage, l'épaisseur de glace atteignait 15 cm (Figure 20). Nous avons échantillonné le site du banc de *Ceratophyllum* sp. et celui de la zone sans macrophyte. Le banc de *Ceratophyllum* sp. sous la glace occupait 60 % de la hauteur de la colonne d'eau. Pour des raisons de logistique évidentes nous n'avons pas pu prendre les données de pénétration de lumière dans la colonne d'eau sous la glace.

Dans les deux sites, le profil de MGD ne montre pas d'accumulation en surface de Hg élémentaire emprisonné sous la glace. Nous distinguons deux zones, une zone homogène où les concentrations de MGD sont très faibles (4 à 20 pg.L^{-1}) et une zone représentée par un pic au-dessus du sédiment (60 et 65 pg.L^{-1}). Ces valeurs sont plus faibles que celles observées en septembre. Les faibles valeurs en surface sont principalement dues au manque de lumière pour réaliser la photoréduction. Une fois de plus, dans les deux sites, le pic de MGD est observé au-dessus du sédiment et est semble être lié à l'anoxie du fond.

Dans le banc de *Ceratophyllum* sp., le haut des macrophytes se trouve environ à 30 cm du couvert de glace. Nous remarquons que les concentrations en oxygène au-dessus de cette profondeur sont plus élevées que dans la zone sans macrophyte (8 versus 5.5 mg.L^{-1}) et décroissent rapidement pour atteindre l'anoxie au-dessus du sédiment. Nous pouvons supposer que les macrophytes et/ou les épiphytes réalisent encore un peu de photosynthèse malgré le froid et le peu de lumière reçu, ce qui induit une production d'oxygène. Dans le banc de *Ceratophyllum* sp. (entre 30 et 80 cm), l'oxygène produit est consommé par les bactéries pour la dégradation de la matière organique retenue sur les feuilles, ceci expliquerait la diminution rapide de l'oxygène entre 30 et 50 cm. Au fond, la dégradation des macrophytes submergées est lente (anoxie et température basse).

Le profil de température est inversé par rapport à celui de septembre. Les températures les plus basses sont en surface (0 et 1 $^{\circ}\text{C}$) et les plus élevées se retrouvent au fond proche du sédiment (2 et 4 $^{\circ}\text{C}$).

Dans la zone sans macrophytes, les concentrations en Hg total et dissous sont homogènes de la surface jusqu'au fond (1 ng.L^{-1}). Elles sont plus faibles qu'en septembre (3 versus 1 ng.L^{-1}). En revanche dans le banc de *Ceratophyllum* sp., les concentrations augmentent vers le fond. Juste sous la surface, les concentrations en Hg total et dissous sont comprises entre 1 et 1.5 ng.L^{-1} puis elles augmentent à 2 ng.L^{-1} entre 40 et 60 cm pour finir à 7 ng.L^{-1} de Hg total au fond.

Le carbone organique total et dissous montrent des concentrations plus faibles qu'en septembre. Les concentrations sont comprises entre 10 et 15 mg.L^{-1} dans les deux profils et tendent à augmenter vers le fond.

Les variables étudiées parallèlement au MGD semblent montrer que les macrophytes en décomposition en milieu anoxique sont une source de Hg et de carbone organique. Mais le lien avec la production de MGD n'est pas certain car, en absence de banc de macrophytes nous observons le même pic de MGD au fond (Figure 23). En novembre, la seule variable pouvant expliquer le pic de MGD au fond semble être l'absence d'oxygène et cela dans les deux sites échantillonnés.

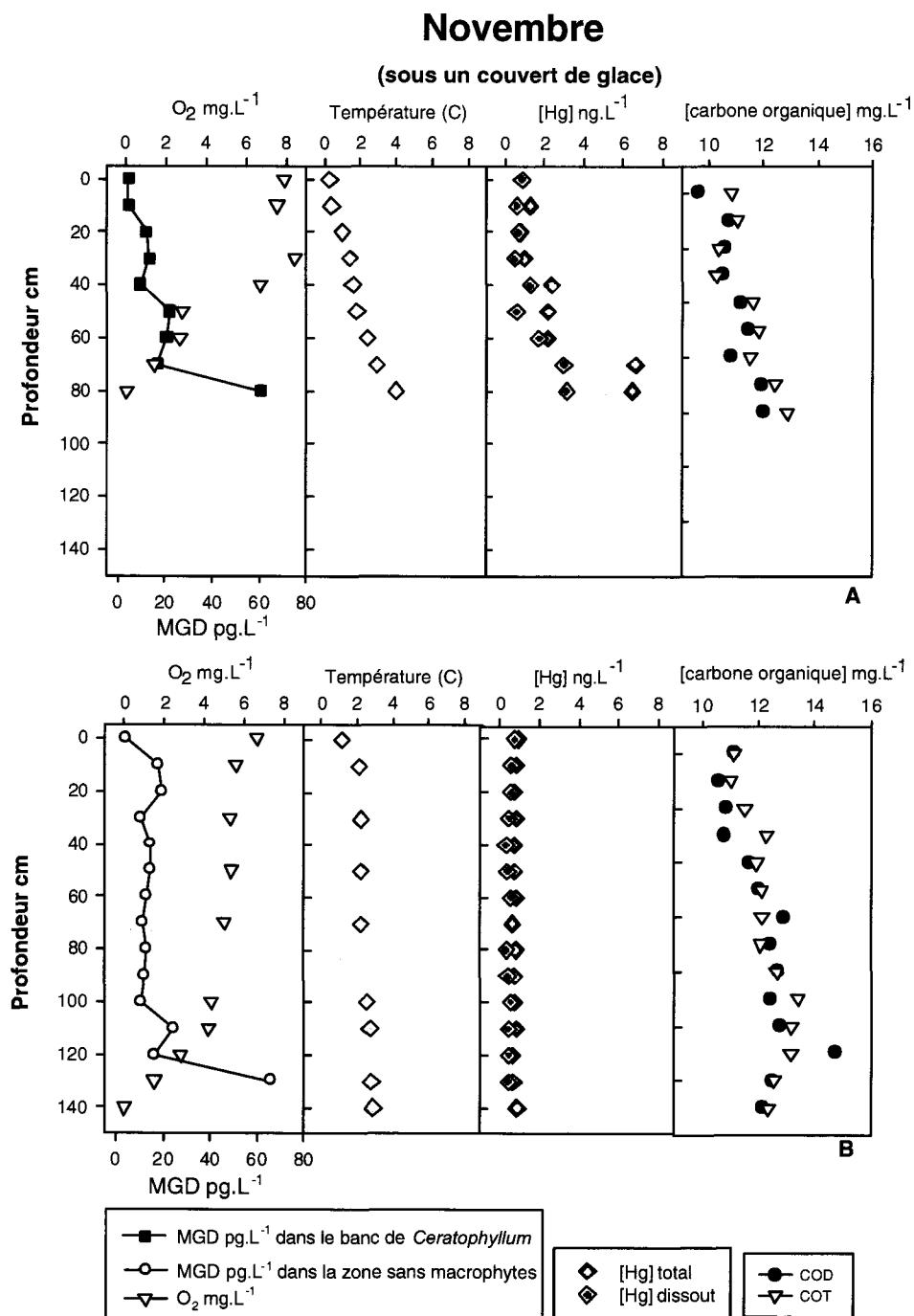


Figure 23 Distribution du MGD et de plusieurs variables sous un couvert de glace aux sites précédemment étudiés.

4.2.2.3 Avril 2003

A cette période de l'année, le couvert de glace n'était plus présent et les macrophytes n'avaient pas encore repris leur place alors que ceux de la saison précédente ont été transportés vers l'aval. Le marais ressemblait à une grande étendue d'eau en connexion avec le lac St-Pierre (Figure 20).

En avril le banc de *Ceratophyllum* sp. n'était plus. Au niveau de la profondeur d'eau, il n'y avait quasiment pas de différence entre ce site et la zone sans macrophytes. Au niveau des variables physico-chimiques, on note de très faibles différences entre les deux sites échantillonnés (Figure 24).

Le profil d'oxygène montre une colonne d'eau entièrement oxygène jusqu'au fond dans les deux sites. En l'absence de macrophytes, le 1% de lumière atteint le fond de la colonne d'eau. Et les températures sont comprises entre 12 C° en surface et 8 C° dans le fond dans les deux sites, mais avec un réchauffement plus profond dans le site du banc de *Ceratophyllum* sp.. Enfin, le carbone organique est plus élevé dans le site sans macrophyte. Les valeurs sont comprises entre 15 et 12 mg.L⁻¹ de la surface et au fond alors qu'elles sont homogènes (12 mg.L⁻¹) dans le site du banc de *Ceratophyllum* sp..

Les profils de MGD sont semblables. Les concentrations décroissent vers le fond. Mais les concentrations sont plus faibles dans le site du "banc de *Ceratophyllum* sp." (entre 12 et 42 pg.L⁻¹) par rapport à la zone sans macrophytes (entre 25 et 60 pg.L⁻¹). Les deux variables mesurées pouvant expliquer cette différence entre les deux sites sont la lumière et les concentrations en carbone organique. En effet les concentrations de carbone organique sont plus élevées dans la zone sans macrophyte et la lumière était plus faible au moment de l'échantillonnage dans le site du "banc de *Ceratophyllum* sp." (Figure 21). Ces deux facteurs peuvent avoir influencé la réduction du Hg. Pour cet échantillonnage on n'observe pas de pic de MGD proche des sédiments. Cela pourrait être expliqué par l'absence d'anoxie au fond de la colonne d'eau.

Avril

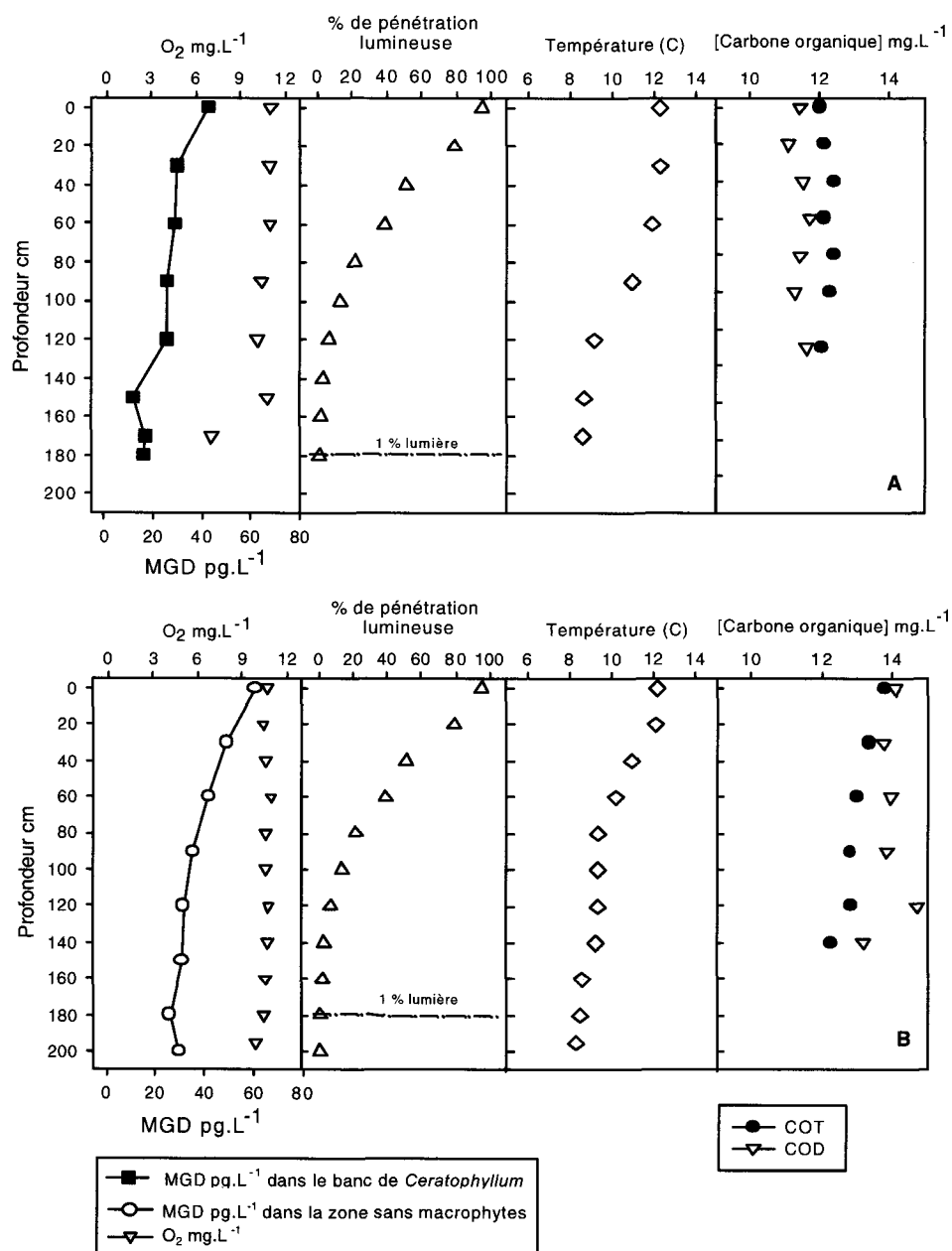


Figure 24 Distribution du MGD et de plusieurs variables dans la colonne d'eau au mois d'avril 2003.

4.2.2.4 Juin 2003

Nous voici au début de l'été (11 et 26 juin 2003), dans le marais, les macrophytes émergent de l'eau et sous l'eau les macrophytes submergées occupent la moitié de la colonne d'eau (Figure 21).

Premier point à noter très important, nous n'avons pas pu échantillonner les deux sites le même jour comme fait précédemment. Le site de la zone sans macrophytes fut échantillonné le 11 juin 2003 et le site du "banc de *Ceratophyllum* sp." fut échantillonné le 26 juin 2003. Du point de vue météorologique, l'ensoleillement est très similaire (Figure 21) mais les conditions de vent et de température diffèrent d'un site à l'autre (Tableau 5).

Dans la zone sans macrophyte, le profil d'oxygène est homogène et les concentrations en oxygène sont faibles (2 mg.L^{-1}). Il n'y a pas d'anoxie proche des sédiments. De même, les profils de température, de Hg et de carbone organique sont homogènes. La température de l'eau est de $17.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$, la concentration de Hg total est proche de 2 ng.L^{-1} et le carbone organique est compris entre 16 et 18 mg.L^{-1} . La pénétration de la lumière est importante malgré la forte concentration en carbone organique puisque le 1 % atteint le fond de la colonne d'eau. Enfin le profil de MGD est lui aussi homogène et les concentrations sont comprises entre 75 et 98 pg.L^{-1} . Les plus fortes valeurs sont mesurées en surface (98, 95 et 91 pg.L^{-1}) et ceux jusqu'à 60 cm (15 % de pénétration lumineuse) et proche du sédiment (87 pg.L^{-1}).

Les fortes valeurs de MGD dans la zone sans macrophytes peuvent être expliquées par la forte pénétration lumineuse (Amyot et *al.*, 1994) et les concentrations élevées de carbone organique (Allard et Arsenie, 1991). Ces deux variables peuvent favoriser la réduction du Hg(II). De plus, le 11 juin 2003, le vent était faible lors de l'échantillonnage de la zone sans macrophyte, limitant l'évasion de MGD dans l'air (Ebinghaus et *al.*, 1999).

Dans le banc de *Ceratophyllum* sp., le profil d'oxygène semble être très influencé par la présence des macrophytes. Ils sont présents de 40 cm jusqu'au fond et les concentrations d'oxygène sont comprises entre 6.5 et 19 mg.L^{-1} . De la surface à 30 cm

l'oxygène est homogène (7 mg.L^{-1}). On n'observe pas d'anoxie proche du fond. En juin le banc de *Ceratophyllum* sp. n'est pas très dense encore, la lumière pénètre presque jusqu'au fond (70 cm). La température décroît vers le fond et est comprise entre 24 et 29 °C et le Hg total est compris entre 1 et 2 ng.L^{-1} . Enfin le carbone organique est plus faible que dans la zone sans macrophytes (11 juin 2003) et est compris entre 10 et 12 mg.L^{-1} . Les concentrations en MGD sont homogènes et deux fois plus faibles que dans la zone sans macrophytes (35 et 47 pg.L^{-1}).

Il semble que les conditions de réduction soient plus faibles dans le banc de *Ceratophyllum* sp. (26 juin 2003). Peut-être est ce dû à la présence des macrophytes qui libèrent une forte quantité d'oxygène dans l'eau. De plus, lors de cet échantillonnage les vents étaient plus forts, accentuant l'évasion du MGD.

Juin

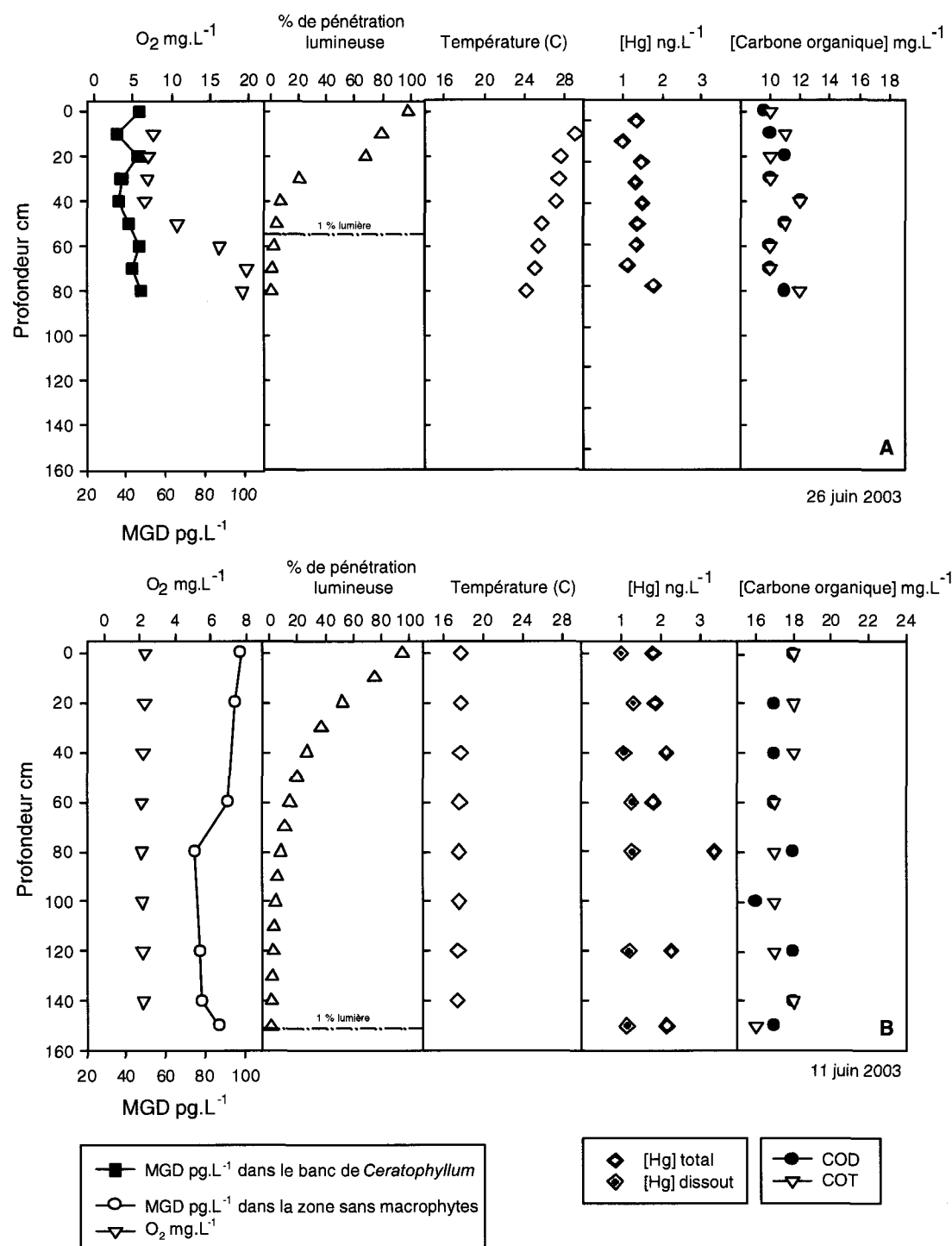


Figure 25 Distribution du MGD et de plusieurs variables dans la colonne d'eau au mois de juin 2003.

4.2.3 Production du MGD au-dessus des sédiments

Au cours de la saison d'échantillonnage, nous avons observé des pics de MGD de fortes concentrations à l'interface eau-sédiment (Figure 22 et Figure 23). Or les phénomènes de photochimie conduisant à la formation de MGD à cette profondeur sont exclus en raison des faibles intensités lumineuses enregistrées au-dessus des sédiments.

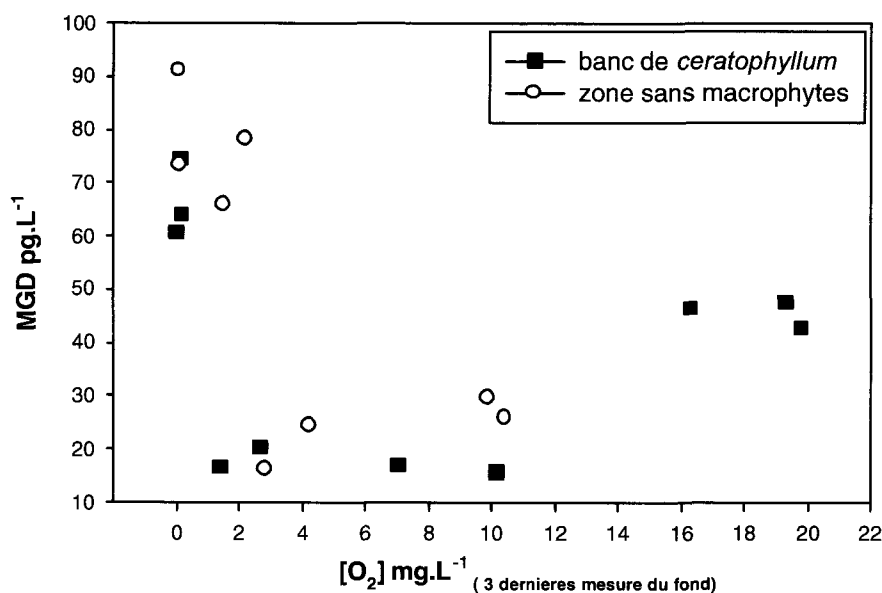


Figure 26: Compilation des concentrations en MGD à l'interface eau-sédiment en fonction de l'oxygène dissous.

Les concentrations en MGD au-dessus du sédiment sont plus élevées en milieu anoxique. Elles peuvent atteindre 90 pg.L⁻¹ alors qu'en milieu oxygéné le maximum atteint est 50 pg.L⁻¹ (Figure 26). Ces fortes concentrations ont été observées en septembre et en novembre 2002. Or, en fin d'été, on peut supposer qu'il existe un plus grand apport en matière organique au fond et par conséquent une plus grande décomposition de cette matière organique. La production de MGD à l'interface eau-sédiment peut être donc soit d'origine biotique (Baldi, 1997 et Peretyazhko, 2002, thèse de doctorat) avec l'intervention de micro-organismes, soit abiotique en présence d'acides humiques (Allard et Arsenie, 1991) ou même les deux processus, le premier entraînant le second.

4.3 Résumé de la partie I

Cette étude descriptive en milieu marécageux nous a permis de constater que :

- ◇ La production de MGD en surface est liée aux processus photochimiques et diminue avec la profondeur.
- ◇ La distribution du MGD dans la colonne d'eau est différente selon le type de macrophyte étudiée.
- ◇ Les concentrations de MGD sont influencées au cours de l'année par la **l**intensité lumineuse, la pénétration lumineuse, l'oxygène, le carbone organique et les macrophytes.
- ◇ Les profils d'extinction lumineuse sont très différents selon le type de macrophyte (macrophytes émergentes, flottantes et submergées).
- ◇ La présence de *Ceratophyllum* sp. en surface réduirait les turbulences dues au vent et par conséquent limiterait l'évasion du MGD.
- ◇ L'interface eau-sédiment peut être une source de MGD et montre les plus fortes concentrations en MGD en milieu anoxique.

5 LA PRODUCTION DU MERCURE GAZEUX DISSOUS EN INCUBATION

L'étude en milieu marécageux présentée précédemment nous montre la difficulté de comprendre le rôle direct des macrophytes sur la réduction du Hg(II). Nous avons donc réalisé une série d'expériences en incubation (section 3.3).

5.1 La lumière comme facteur de production du MGD

5.1.1 Effet de l'intensité lumineuse sur la production de MGD

Nous avons vu que la diminution de l'intensité lumineuse en profondeur dans la colonne d'eau conduisait à une diminution de MGD. Cette diminution d'intensité lumineuse était liée à l'absorption des rayons lumineux par les macrophytes, les matières en suspensions et le carbone organique. Mais l'intensité lumineuse décroît aussi au cours de la journée et avec les saisons. Nous avons réalisé une expérience d'incubation de 13 heures pour mesurer la variation de la concentration en MGD en fonction de l'intensité lumineuse journalière pour une eau filtrée (0.45µm) provenant de la surface du marais de la baie St-François (Figure 27).

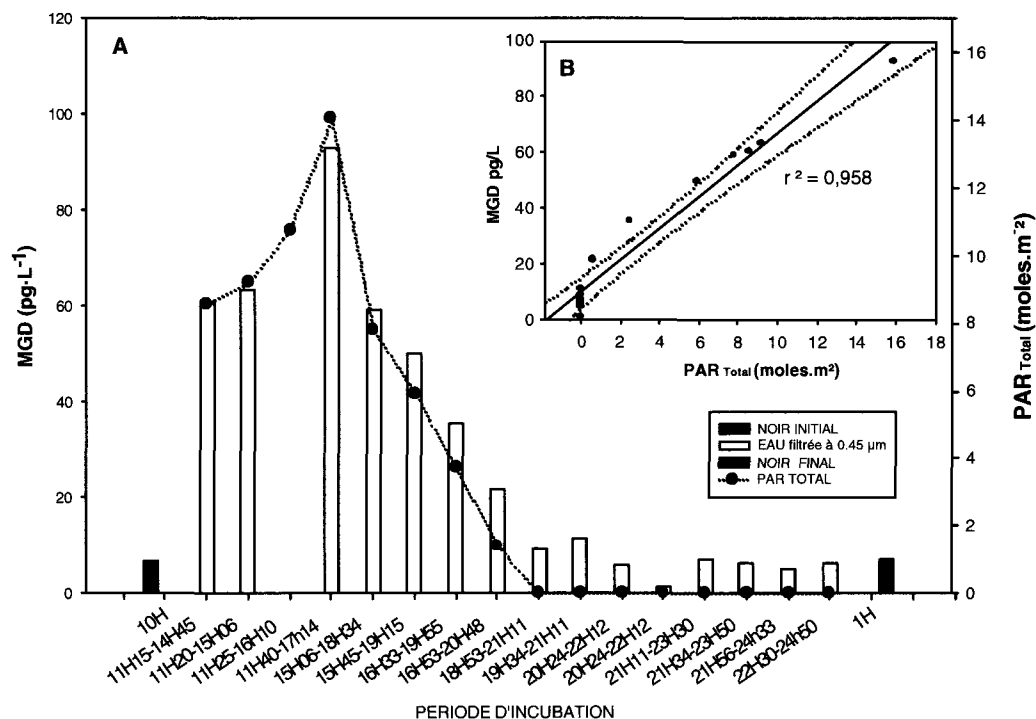


Figure 27 : Évolution de la production de MGD en incubation au cours d'une journée.

Dans la Figure 27, A, chaque barre d'histogramme correspond à une bouteille incubée pendant une période de temps d'environ trois heures. La ligne pointillée avec les points noirs représente l'énergie lumineuse cumulée pendant la période d'incubation de cette bouteille.

Pour l'expérience, deux bouteilles sont placées au noir. La première est mesurée au début et l'autre à la fin. Nous notons sur la Figure 27A que les deux bouteilles ont des concentrations de MGD faibles et identiques. Ceci indique qu'il n'y pas eu de production au noir de MGD et que le niveau de base détecté pour l'eau du marais est de 7 pg.L⁻¹.

Dans tous les cas, les échantillons incubés à la lumière ont vu leurs concentrations en MGD augmenter en fonction du temps d'exposition et de l'intensité lumineuse. L'augmentation des concentrations en MGD est vraisemblablement liée à l'intensité lumineuse reçue ($r^2 = 0.985$, $p < 0.0001$; Figure 27B).

Nous voyons ici que la production de MGD pour de l'eau de surface est de nature photochimique comme l'ont observé plusieurs études antérieures (Amyot et *al.* 1994, Amyot et *al.* 1997 et Amyot et *al.* 2001 dans la baie St-François). Cependant, même si l'eau est filtrée à 0.45 μm , il reste certains agents biotiques et abiotiques qui peuvent être susceptibles de produire du Hg^0 sous l'action de la lumière.

Mais la lumière est constituée de plusieurs niveaux d'énergie différents, nous y retrouvons les rayonnements visibles (400 à 750 nm) et ultraviolets (A et B; 315 à 400 nm et 280 à 315nm respectivement). Ces rayonnements ont probablement une influence différente sur la production de MGD.

5.1.2 Effet de la qualité lumineuse sur la photoproduction

Amyot et *al.* (1997) montrent l'importance des UV B dans la production de Hg^0 . Cette étude montre que les UV B expliquent 64-97 % du Hg^0 formé pour des eaux de lac et 33 % pour les eaux marécageuses. La matière organique dissoute joue un grand rôle dans l'absorption des UV, ce qui explique que les UV B sont moins responsables dans la production du Hg^0 pour une eau de marais.

La lumière a un effet majeur sur la production de MGD (Figure 28). Les traitements au noir (bouteilles non exposées durant la période de l'incubation) montrent une très faible concentration ($\approx 10 \text{ pg.L}^{-1}$) de MGD comparé aux traitements soumis à la lumière (50 pg.L^{-1}). Le maximum de production de MGD est obtenu pour le traitement qui reçoit l'ensemble du rayonnement solaire (visible + UV = 50 pg.L^{-1}) et le minimum est atteint par le traitement qui reçoit seulement les rayonnements du visible (visible = 29 pg.L^{-1}), qui représente 58 % de la production total (visible + UV). Le traitement recevant les rayonnements visible et UVA (UV B filtré) atteint 31 pg.L^{-1} , ce qui signifie que les rayonnements UV B représentent 38 % de la production totale. Le rayonnement UV A est responsable de 4 % de la production totale de MGD.

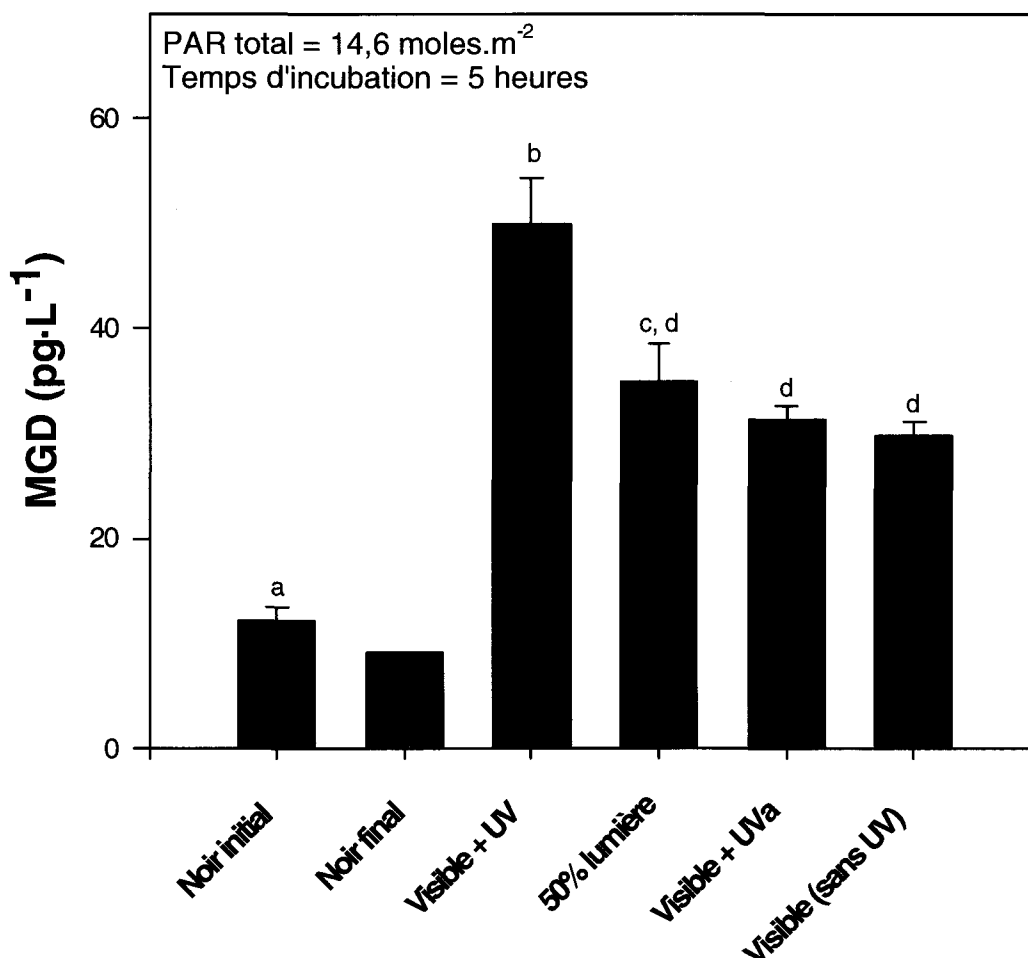


Figure 28 : Discrimination de l'influence des rayonnements solaire sur la production de MGD pour une eau filtrée à 0.45 μ m. Les barres d'erreurs représentent l'erreur type (N = 2 à 4). Les lettres sont le résultat d'un test ANOVA et représente des groupes non conformes.

Les résultats montrent que les radiations solaires induisent la production de MGD dans les eaux du marais de la baie St-François (pH < 7; COD < 10). Cette production est principalement dirigée par les rayonnements visibles, puis par les UV B. Les UV A sont peu responsables de la photoproduction.

Amyot et al. (1997) notent que les radiations UV contribuent de façon importante (64 et 97%) dans la production du MGD dans les eaux de lacs arctiques faibles en COD (1.1 et 1.7 mg.L⁻¹). En revanche, ils observent que les UV B sont responsable pour 33 %

seulement de la production de MGD dans les eaux de marais ($\text{pH} = 8.1-8.2$; $\text{COD} = 1.8 \text{ mg.L}^{-1}$) et pour 1 % dans les eaux de lac tempéré fortement concentrées en COD ($\text{pH} = 5.7$; $\text{COD} = 8.7 \text{ mg.L}^{-1}$).

Cette étude et celles de la littérature montrent que l'influence des rayonnements solaires sur la production de MGD est différente selon la géographie, le pH et les concentrations en COD du milieu. Plusieurs autres variables pourraient venir affiner cette observation.

5.2 Les macrophytes comme facteur de production du MGD

5.2.1 Influence de *Ceratophyllum* sp. et des épiphytes associées sur la production de MGD

Afin de voir si la photoréduction du mercure est un phénomène influencé par les macrophytes et les épiphytes associées, nous avons conduit une expérience d'incubation avec *Ceratophyllum* sp..

La Figure 29 montre les concentrations de MGD obtenues après 6 heures d'incubation au soleil pour l'eau et 7 heures en moyenne pour les macrophytes. Ce décalage est dû au temps d'analyse nécessaire pour mesurer le MGD.

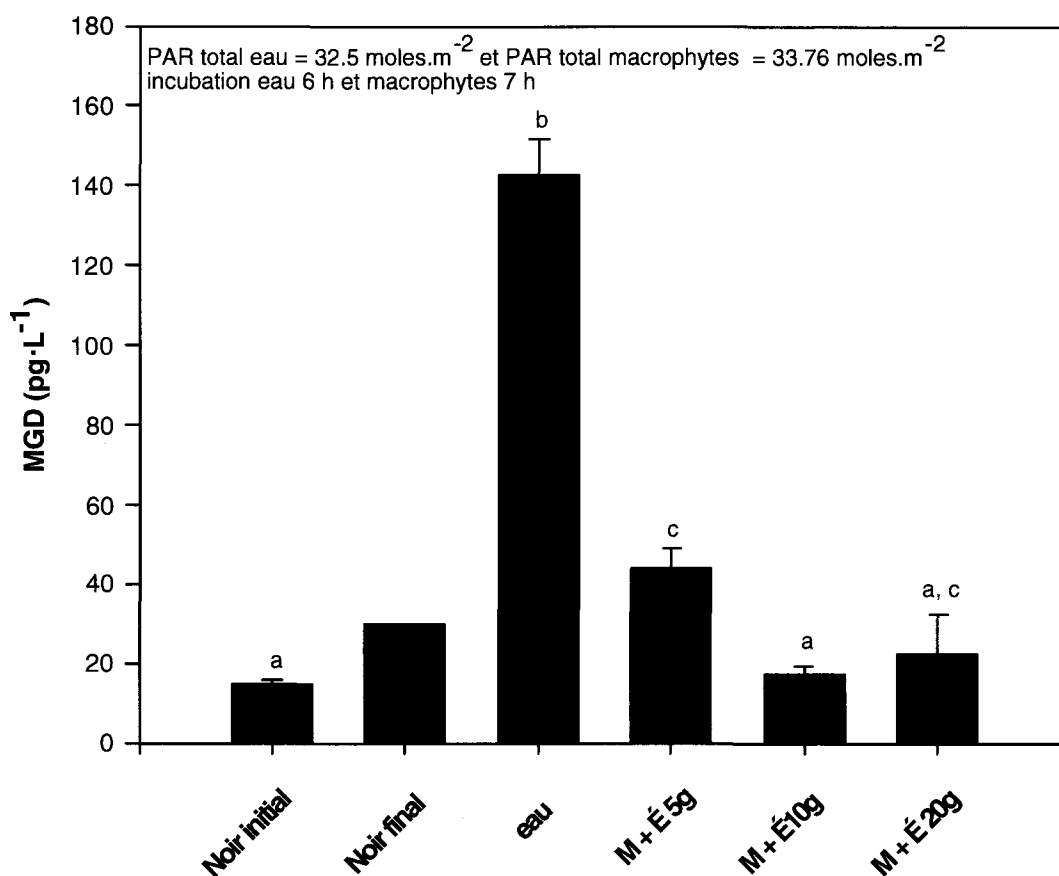


Figure 29 : Évaluation de l'influence des macrophytes et épiphytes associées (M + É) sur les concentrations de MGD (une eau filtrée à 0.45 µm). Les barres d'erreurs représentent l'erreur type (N = 2 à 4). Les lettres sont le résultat d'un test ANOVA et représente des groupes non conformes.

Les bouteilles au noir montrent des concentrations faibles en MGD (< 20 pg.L⁻¹). Sous l'action des rayonnements solaires, l'incubation d'eau seule atteint 140 pg.L⁻¹. Cette valeur est trois fois plus élevée que celle obtenue dans la précédente expérience (Figure 28) mais l'intensité lumineuse (PAR) reçue est environ deux fois plus élevée (14.6 versus 32.5 moles.m⁻²). Ce traitement représente la photoréduction du Hg liée au processus abiotique et biotique (> à 0.45 µm). En revanche, lorsque des macrophytes et épiphytes associées (macrophyte 5g) sont incubées la production de MGD est 3.2 fois plus faible (44 pg.L⁻¹) qu'en leur absence. De plus, quand la quantité de macrophytes et d'épiphytes associées double (10 g), la production de MGD est deux fois plus faible (17 pg.L⁻¹; test de t avec p < 0.05). En revanche, avec 20 grammes de macrophytes la concentration en

MGD (22 pg.L^{-1}) n'est pas différente du traitement avec 10 g. L'effet de la masse de macrophytes ne semble pas être linéaire.

Les concentrations finales de Hg total dans les différents traitements (noir initial, eau finale et macrophytes 10 g) sont comprises entre 1.2 et 2 ng.L^{-1} . Ces valeurs ne sont pas significativement différentes (test t, $p > 0.05$).

Contrairement à ce qui était imaginé, la présence de macrophytes et d'épiphytes associées semble freiner la formation de MGD. Il y a plusieurs hypothèses pouvant expliquer le phénomène. Premièrement, nous savons que la production de MGD est limitée par la quantité de Hg(II) disponible dans l'eau. Or les macrophytes submergées pourraient adsorber ou absorber le Hg(II) contenu dans l'eau (Thompson-Robert et al., 1999) et ainsi limiter la disponibilité du Hg dans l'eau pour la photoréduction. Deuxièmement, les macrophytes et épiphytes associées pourraient absorber le Hg^0 photoproduit au fur et à mesure. En effet, le Hg^0 est neutre et donc lipophile. Il pourrait alors traverser les membranes cellulaires passivement. Troisièmement, les macrophytes et épiphytes associées pourraient oxyder le Hg^0 en Hg(II). Cette oxydation pourrait être réalisée au niveau des parois cellulaires externes ou bien par des composés rejetés à l'extérieur des macrophytes lors du métabolisme photosynthétique.

Puisque l'effet négatif des macrophytes sur la production de MGD pourrait être de simplement intercepter la lumière incidente, nous avons conduit la même expérience au noir (Figure 30). Après 6 heures d'incubation au noir, la concentration en MGD dans l'eau ne montre pas une différence significative avec le traitement initial ($\cong 9 \text{ pg.L}^{-1}$). Il n'y a pas eu de réduction du Hg(II) au noir. Les traitements avec 5 et 10 g de macrophytes et épiphytes associées montrent des valeurs deux fois plus faibles (respectivement 4 et 4.6 pg.L^{-1}) qu'avec l'eau seule (9.5 pg.L^{-1}). En revanche, le traitement avec 20 g de macrophytes montre une concentration en MGD environ trois fois plus élevée que le traitement avec 5 et 10 g.

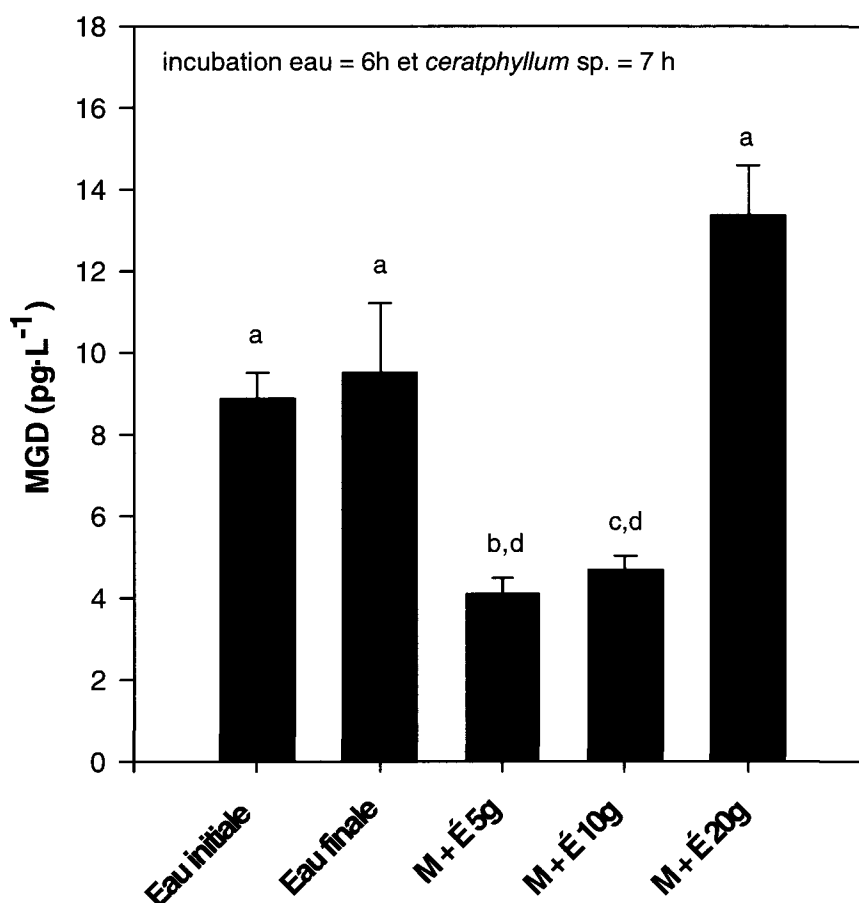


Figure 30 : Évaluation de l'influence des macrophytes et épiphytes associées au noir sur les concentrations de MGD. Les barres d'erreurs représentent l'erreur type (N = 2 à 4). Les lettres sont le résultat d'un test ANOVA et représente des groupes non conformes.

En présence de macrophytes et épiphytes associées (5 et 10 g), la concentration de MGD est diminuée. Les macrophytes submergées et les épiphytes associées ne favorisent pas la réduction du Hg(II) en Hg^0 mais, au contraire, favorisent l'adsorption ou l'absorption du Hg(II) et/ou du Hg^0 , ou l'oxydation du Hg^0 contenu dans l'eau. Mais avec une grande quantité de macrophytes et d'épiphytes associées (20 g) les phénomènes supposés ne semblent plus avoir lieu. De plus, au noir il ne semble pas y avoir l'effet de masse observé avec 5 et 10 g de macrophytes.

Dans cette expérience au noir, nous avons éliminé la photoréduction se produisant dans l'eau. Ainsi, même si les macrophytes et épiphytes associées diminuent la concentration de Hg(II) disponible pour la réduction, cela n'a pas d'incidence sur la photoproduction de MGD car elle n'a pas lieu. Par conséquent, la diminution du MGD au noir est essentiellement due à l'adsorption ou à l'oxydation du Hg^0 par les macrophytes et épiphytes associées et non à la diminution de la photoréduction du Hg(II) en Hg^0 .

Puisque les macrophytes semblent prendre en charge le Hg(II) de l'eau, nous avons conduit une incubation sur le même principe que celles précédentes. Pendant 4 heures, nous avons incubé au soleil des bouteilles avec de l'eau et d'autres avec des macrophytes et épiphytes associées. Pour cette expérience nous avons prélevé un échantillon d'eau au début et à la fin pour mesurer le Hg total (Figure 31).

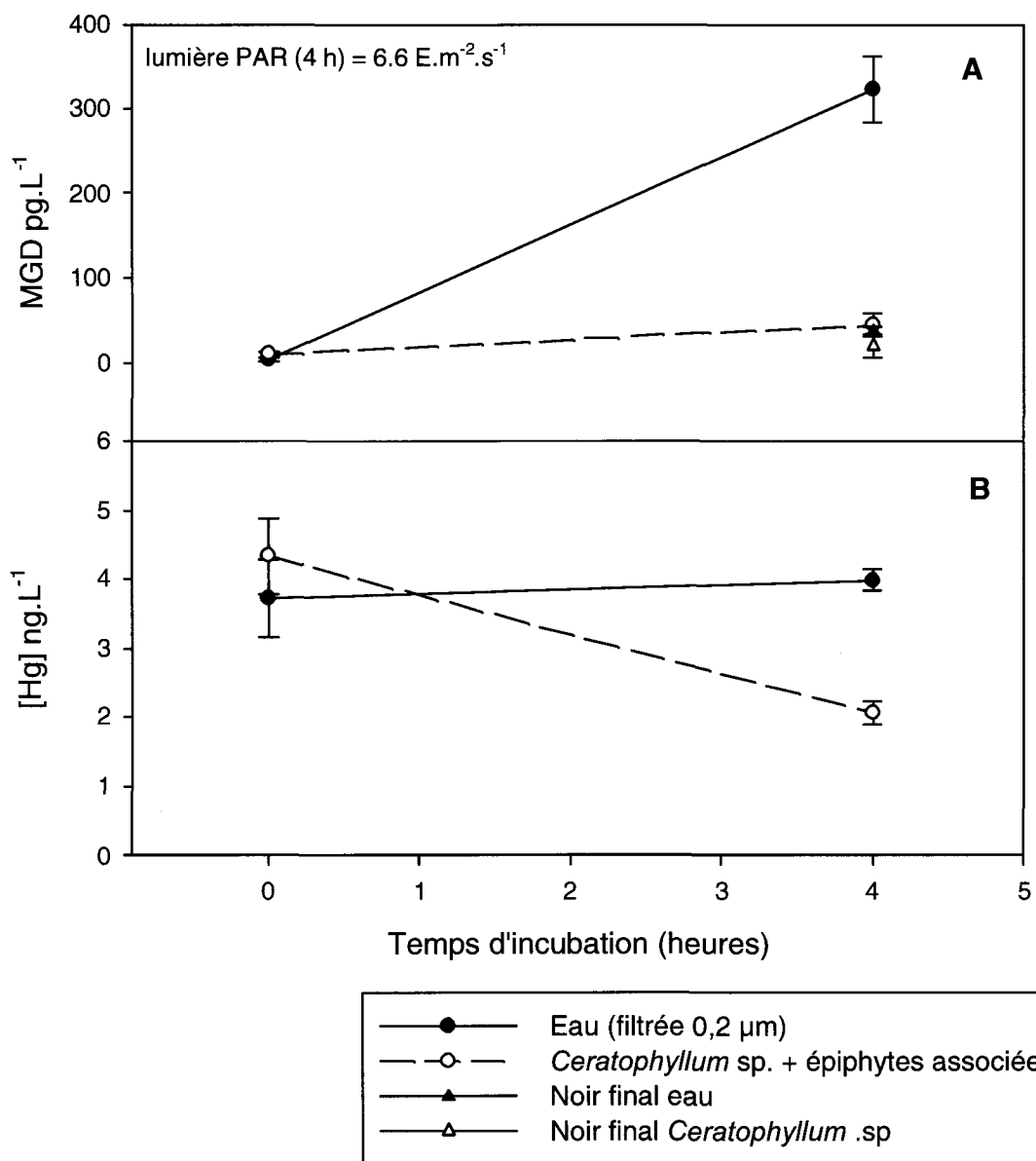


Figure 31 : Évolution du MGD et du Hg total avec ou sans macrophyte et épiphytes associées.

L'incubation d'eau au soleil montre une forte photoréduction (232 pg.L^{-1}) alors qu'au noir la réduction est faible (36 pg.L^{-1}). La lumière est bien responsable de la réduction du Hg dans l'eau. Mais l'incubation au soleil avec les macrophytes et les épiphytes associées montre des concentrations en MGD très faibles (44 pg.L^{-1}) ainsi que l'incubation faite au noir (20 pg.L^{-1}). La concentration en Hg total dans les bouteilles d'eau seule reste constante pendant les 4 heures d'incubation (environ 4 ng.L^{-1}). Pour le traitement avec des macrophytes et épiphytes associées, la concentration en Hg total au début de l'expérience est de $4.3 \pm 0.5 \text{ ng.L}^{-1}$ et finit à $2 \pm 0.2 \text{ ng.L}^{-1}$.

L'incubation avec l'eau seule nous indique qu'il n'y pas d'adsorption sur les parois des bouteilles car la concentration de Hg total dissous reste constante (Figure 31; B). En revanche, l'incubation avec les macrophytes et épiphytes associées montre une diminution significatif de la concentration en Hg total dissous (test-t avec $p = 0.011$). L'hypothèse de l'absorption ou de l'adsorption du Hg(II) par les macrophytes est donc plausible.

Mais elle n'explique pas tout, car si la concentration en Hg total est très diminuée, elle n'est pas nul au bout de 4 heures. Les faibles concentrations en MGD indiquent alors que la photoréduction n'a pas lieu avec le Hg restant (non photoréductible) ou bien que la plante a adsorbé ou oxydé le MGD photoproduit dans les 4 heures d'incubation.

Ainsi par le biais des ces différentes expériences nous avons montré qu'une oxydation du Hg^0 (observé au noir) et une adsorption ou absorption du Hg(II) et du Hg^0 pouvaient avoir lieu.

Toutefois ces expériences ne permettent pas de discriminer le rôle du macrophyte de celui des épiphytes.

5.2.2 Influence de *Ceratophyllum* sp. et des épiphytes dissociées sur la production de MGD

Pour étudier le rôle de ce macrophyte et des épiphytes, nous avons conduit plusieurs expériences où le macrophyte et les épiphytes sont incubés séparément. Lorsque les épiphytes ne sont plus sur leur support naturel, elles se déposent tranquillement sur le fond de la bouteille.

Dans l'expérience suivante (Figure 32), les bouteilles incubées au noir ne montrent pas de production de MGD. Il n'y pas eu de réduction de Hg(II) au noir. Dans les bouteilles d'eau incubées au soleil, la photoréduction augmente de 5 fois la concentration en MGD (50 pg.L^{-1}). En revanche, dans les bouteilles avec les macrophytes et épiphytes associées, nous notons une concentration 3 fois plus faible (17 pg.L^{-1}) qu'avec l'eau seule. Cette diminution du MGD avait déjà été observée à la Figure 29. En présence de *Ceratophyllum* sp. sans les épiphytes, la concentration est presque 6 fois plus faible (8.5 pg.L^{-1}) qu'avec l'eau seule.

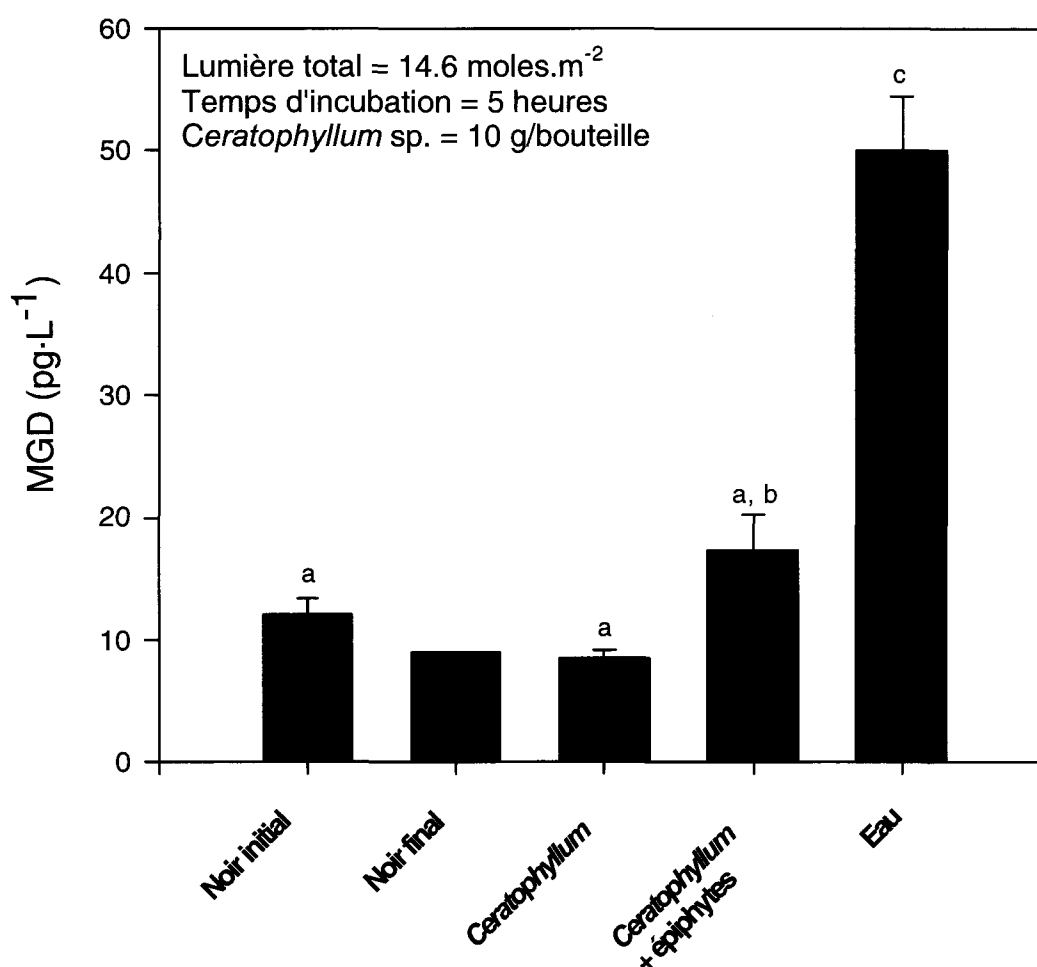


Figure 32 : Influence de *Ceratophyllum* sp. et du complexe macrophytes-épiphytes sur la production du MGD (eau filtrée à $0.45 \mu\text{m}$). Les barres d'erreurs représentent l'erreur type ($N = 2$ à 4). Les lettres sont le résultat d'un test ANOVA et représente des groupes non conformes.

Ceratophyllum sp. seul diminue plus fortement la concentration de MGD que lorsque les épiphytes sont présentes sur le macrophyte. Les mêmes hypothèses s'appliquent pour cette observation: soit l'absorption ou l'adsorption de Hg(II) et/ou de Hg° soit l'oxydation du Hg°. Le rôle du macrophyte semble le même, mais les épiphytes peuvent limiter l'action du macrophyte soit parce qu'elles produisent une quantité de MGD soit parce qu'elles limitent l'accès du Hg(II) et du Hg° au macrophyte qui peut moins l'absorber, l'adsorber ou l'oxyder.

Pour tenter de comprendre le rôle des épiphytes et de confirmer celui du macrophyte seul, nous avons réalisé une expérience avec trois temps de mesures (0, 3 et 6 heures; Figure 33). Nous avons incubé séparément de l'eau, des épiphytes et des branches de *Ceratophyllum* sp.

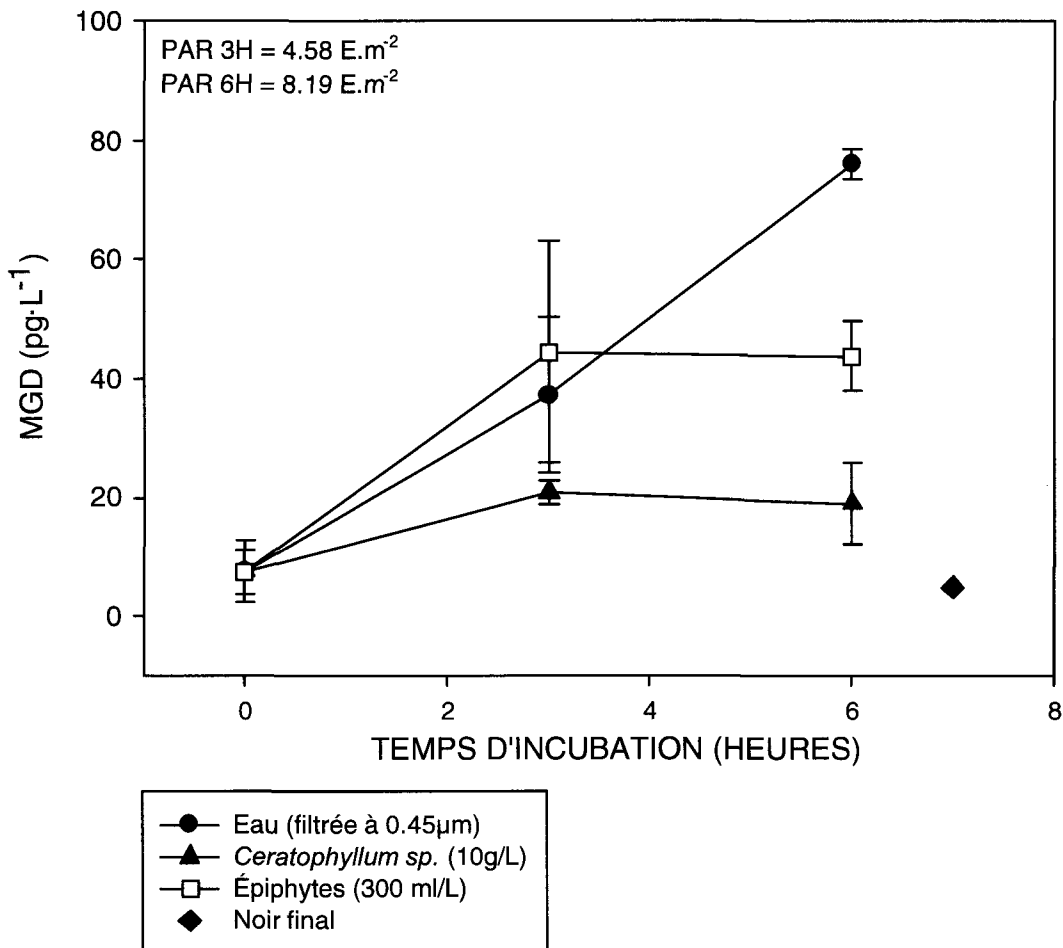


Figure 33 : Influence de *Ceratophyllum* sp. sans épiphytes et des épiphytes isolées sur la production du MGD

Il n'y a pas de réduction au noir avec de l'eau seule. Les bouteilles d'eau exposées au soleil voient leurs concentrations en MGD augmenter de 30 pg.L⁻¹ en 3 heures et de 70 pg.L⁻¹ au bout de 6 heures. La concentration en MGD des macrophytes seuls est de 20 ± 1.9 pg.L⁻¹ au bout de 3 heures et reste constante après 6 heures d'exposition (19 ± 6.8 pg.L⁻¹). Enfin, les épiphytes voient leurs concentrations en MGD augmenter entre 0 et 3 heures d'incubation (44.5 ± 18.7 pg.L⁻¹) et plafonner entre 3 et 6 heures (43.7 ± 5.9 pg.L⁻¹).

Comme nous l'avons vu précédemment, la concentration en MGD est augmentée avec la photoréduction du Hg(II) dans l'eau alors qu'elle est diminuée en présence de macrophytes (*Ceratophyllum* sp.) et d'épiphytes. En effet, après 3 heures, en présence

d'épiphytes les concentrations en MGD sont aussi élevées qu'avec l'eau seule, mais après 6 heures elles sont 2 fois moins élevées. L'action limitante du macrophyte est atteinte au bout de 3 heures alors que les épiphytes semblent n'agir qu'après 3 heures.

Si la présence de *Ceratophyllum* sp. dans l'eau limite de façon considérable la production de MGD, l'action des épiphytes est plus modérée. On peut supposer que les épiphytes adsorbent ou absorbent le Hg(II) (limitant ainsi la production de Hg[°]) ou le Hg[°] (photoproduit par l'eau), ou bien oxydent le Hg[°] en Hg(II). Ce sont les mêmes hypothèses formulées pour expliquer le rôle de *Ceratophyllum* sp. mais l'action pour les épiphytes semble être plus retardée. Peu après le début de l'incubation, les épiphytes se déposent au fond de la bouteille, alors la surface de contact est réduite, diminuant l'échange entre l'eau et les organismes (algues et bactéries). Ceci peut expliquer la diminution de la prise en charge du Hg (Hg(II) ou Hg[°]).

Nous avons incubé séparément de l'eau, des branches de *Ceratophyllum* sp. sans épiphytes et des épiphytes isolées avec des incubations successives d'environ 3 heures pendant 13 h (Figure 34). Les bouteilles d'eau nous montrent l'évolution de la photoproduction de MGD avec l'intensité de la lumière (section 5.1.1). En présence de macrophytes et d'épiphytes isolées, les concentrations de MGD sont diminuées environ de moitié par rapport aux concentrations en MGD avec de l'eau seule. Ceci coïncide avec les hypothèses présentées précédemment (adsorption ou absorption du Hg(II) ou Hg[°] et oxydation du Hg[°]).

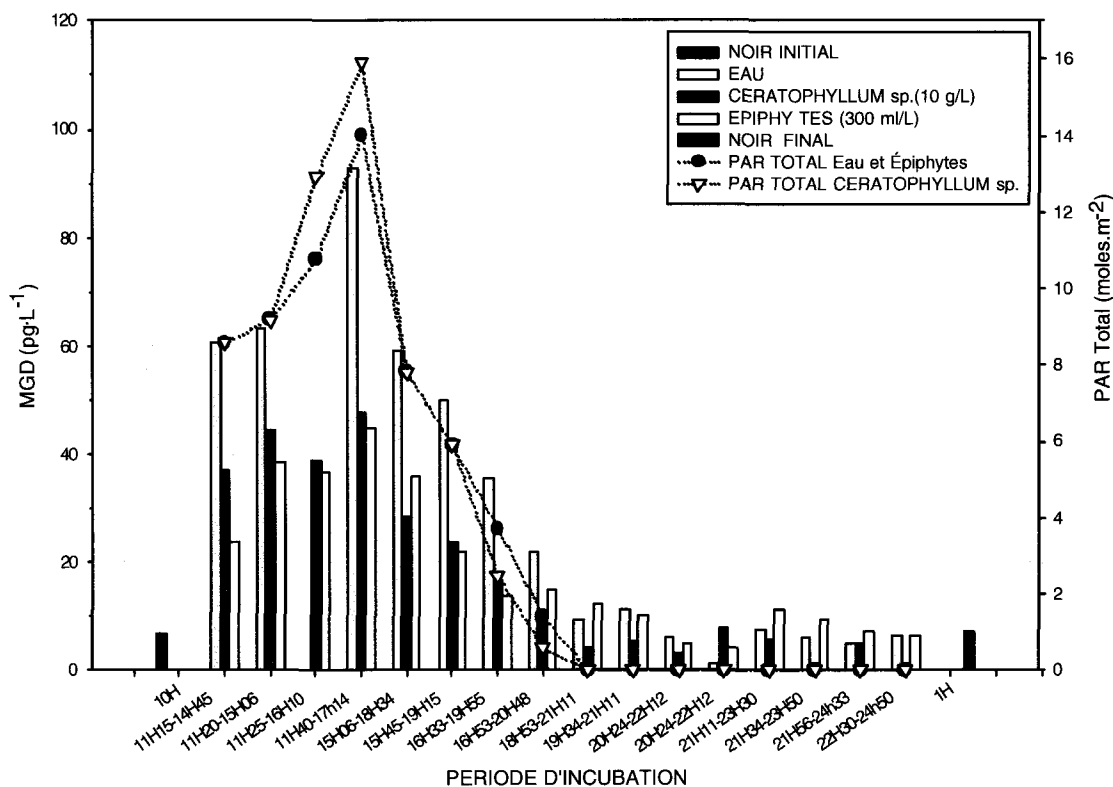


Figure 34 : Évolution de la photoproduction et de la prise en charge du MGD au cours d'une journée (eau filtrée $0.45 \mu\text{m}$)

L'intensité lumineuse décroissante influence la photoproduction de MGD et semble aussi influencer la prise en charge du MGD par les macrophytes et les épiphytes. En effet, moins il y a de MGD dans l'eau, moins les macrophytes ou les épiphytes en prennent en charge. Soit la prise en charge est soumise à un contrôle indirect par la lumière (par exemple, sur le métabolisme photosynthétique) soit que les surfaces biologiques deviennent saturées en Hg (Hg(II) ou Hg^0) après leur deuxième incubation. En effet, les bouteilles sont remises en incubation au soleil (3 fois) après la mesure de MGD avec le même macrophyte et les mêmes épiphytes.

5.2.3 Influence de *Ceratophyllum* sp. et des épiphytes associées inoculées avec du méthylmercure sur la production de MGD

À l'été 2003, des études sur la méthylation et la déméthylation par les épiphytes ont été menées par un groupe de recherche de l'Université du Québec à Montréal (Stéphanie Hamelin et Dolores Planas, UQAM). Les épiphytes étant à la base du réseau trophique, lorsqu'elles accumulent le Hg, elles peuvent le transférer aux maillons supérieurs de la

chaîne alimentaire. Mais les épiphytes sont aussi soupçonnées de réduire le Hg(II) biodisponible en MGD. Cette réduction limiterait la quantité de Hg(II) méthylable. Dans ce volet nous verrons seulement l'influence des macrophytes et épiphytes associées inoculées avec du MeHg sur la production de MGD.

Dans le but de comprendre l'influence des macrophytes et épiphytes associées sur la réduction du Hg à partir du MeHg, nous avons inoculé du MeHg (0.5 ng.L⁻¹) pendant 12 h au noir à des échantillons d'eau contenant des branches de *Ceratophyllum* sp. (avec les épiphytes associées) et à de l'eau seule. Puis nous avons incubé les différentes bouteilles (avec ou sans MeHg) soit au noir, soit au soleil pendant 4 heures le lendemain. Avant l'incubation, toutes les bouteilles ont été dégazées pour chasser le Hg⁰.

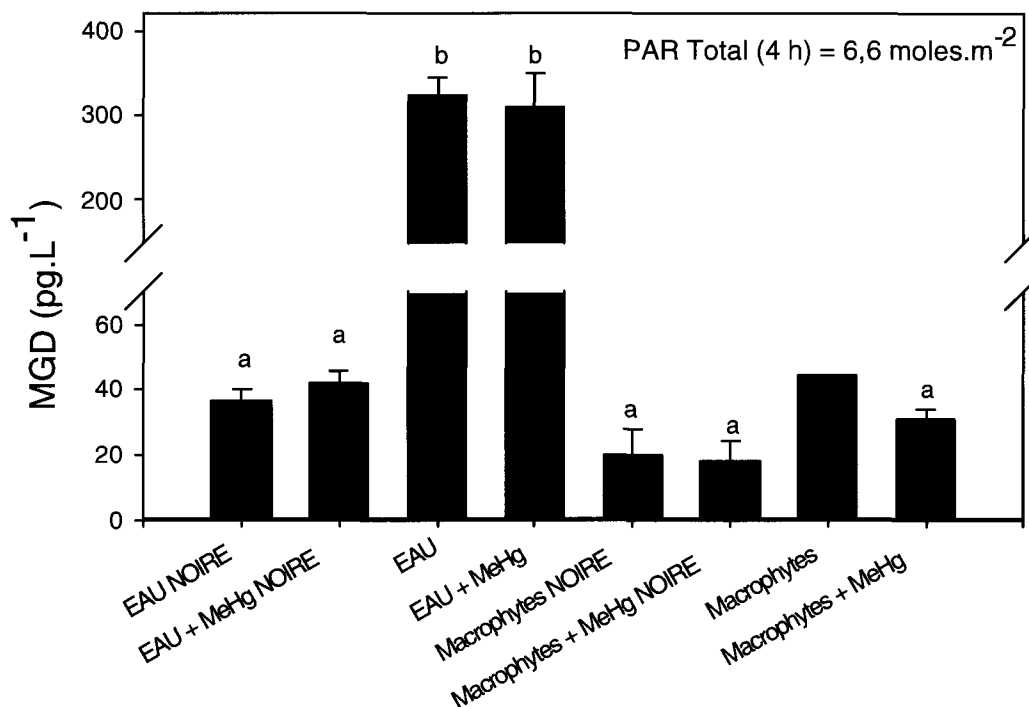


Figure 35 : Production de Hg^0 à partir de Methyl-Hg en présence ou non de *Ceratophyllum* sp. et des épiphytes associées (eau filtrée à $0.2 \mu m$). Les barres d'erreurs représentent l'erreur type ($N = 2$ à 4). Les lettres sont le résultat d'un test ANOVA et représente des groupes non conformes.

Dans l'eau seule au noir, avec ou sans MeHg, la production de MGD est très faible (inférieur à 40 pg.L^{-1}). Lorsque les bouteilles d'eau sont exposées au soleil, les concentrations en MGD augmentent beaucoup (supérieur à 300 pg.L^{-1}). Il n'y a pas de différence significative entre l'eau sans MeHg et l'eau inoculée avec du MeHg. Cela laisse sous entendre qu'il n'y pas de photodéméthylation qui produirait du Hg^0 (MeHg ? Hg^0) en 4 heures.

Dans les bouteilles contenant des macrophytes au noir avec ou sans MeHg, il y a très peu de MGD formé (inférieur à 20 pg.L^{-1}). Les bouteilles exposées au soleil avec des

macrophytes montrent des concentrations de MGD considérablement plus faibles (inférieur à 50 pg.L^{-1}) que les bouteilles avec l'eau seule (supérieur à 300 pg.L^{-1}).

De plus l'inoculation, de MeHg aux macrophytes (pendant 12 heures la veille au noir) ne semble pas induire de production de Hg^0 sous l'action du soleil. Autrement dit, en 4 heures d'incubation au soleil, le MeHg absorbé par les macrophytes et les épiphytes associées n'est pas réduit en Hg^0 . En revanche, les hypothèses proposées aux sections précédentes sont toujours valides. Les macrophytes limitent les concentrations de MGD soit par l'adsorption ou l'absorption du Hg (II) et/ou du Hg^0 ou encore par l'oxydation du Hg^0 .

5.3 Les sédiments comme facteur de production de MGD

Nous avons pu observer sur plusieurs profils au cours de la saison 2002-2003 (4.2.2.1 et 4.2.2.2) une forte concentration de MGD proche des sédiments. En fin de saison nous avons tenté de voir si le sédiment était responsable de cette production de MGD et si les bactéries contenues dans le sédiment jouaient un rôle.

Pour cela nous avons incubé 100 g de sédiment humide dans 1 litre d'eau pris à la surface des sédiments (anoxique) et dans un traitement nous avons ajouté du chloroforme directement dans les 100 g de sédiment avant de le disposer dans l'eau. Le chloroforme est un solvant organique qui inhibe les bactéries.

Nous avons enfin incubé les bouteilles au noir pour une période de 12 heures. Puis mesuré les concentrations de MGD (Figure 36).

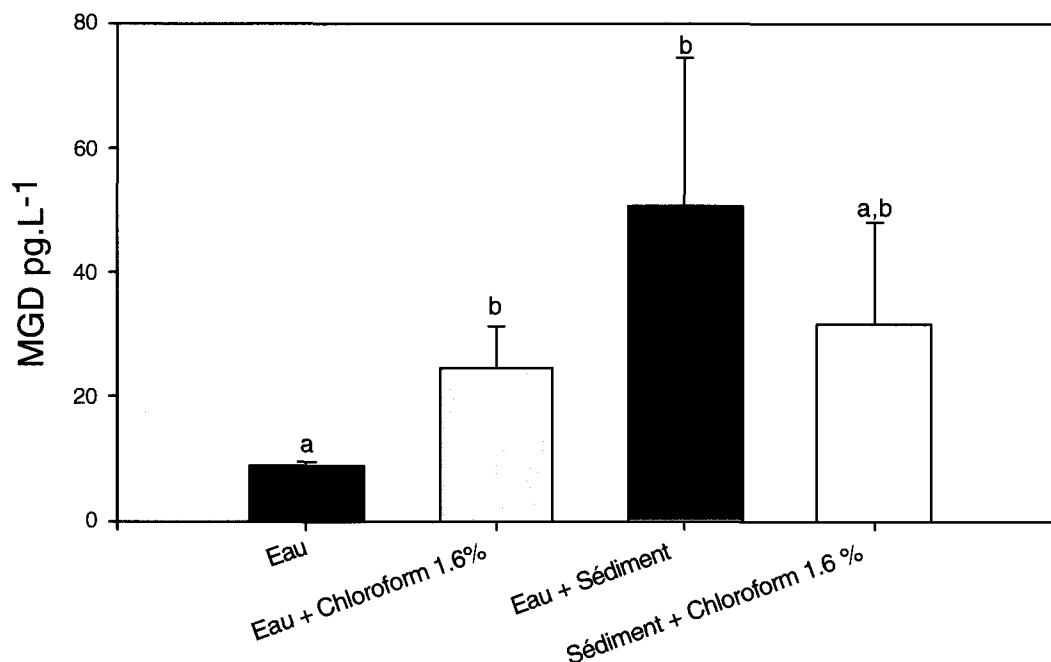


Figure 36 : Influence des bactéries sur la production de MGD dans une solution d'eau et de sédiment anoxique. Les barres d'erreurs représentent l'erreur type (N = 3). Les lettres sont le résultat d'un test ANOVA et représente des groupes non conformes.

Les bouteilles avec de l'eau seulement montrent une faible concentration en MGD (9 pg.L⁻¹) après 12 heures d'incubation au noir. Mais avec l'ajout du chloroforme, les concentrations sont plus fortes (24.6 pg.L⁻¹) et cela est sûrement dû à de la contamination en Hg(II) ou bien en Hg⁰ directement de la solution de chloroforme. Les concentrations en MGD après 12 heures d'incubation d'eau et de sédiments est de 50.8 ± 23.7 pg.L⁻¹ alors qu'avec le chloroforme elle est de 31.8 ± 16.1 pg.L⁻¹. Mais les différences observées ne sont pas significative (test-t).

Il semble alors que la présence de sédiment dans l'eau anoxique augmente les concentrations en MGD et que l'inhibition des bactéries diminue les concentrations en MGD. Nous pouvons supposer que le sédiment peut produire en milieu anoxique du MGD de façon abiotique et qu'une part de la production est induite par les bactéries (Peretyazhko, 2002, thèse de doctorat).

5.4 Résumé de la partie II

L'approche expérimentale nous a permis d'observer que :

- ◇ La production de MGD en surface est de nature photochimique comme l'ont observé plusieurs études antérieures (Amyot et *al.* 1994 et 1997) et est fonction de la quantité d'énergie lumineuse reçue. Cependant, quel est le rôle des agents biotiques et abiotiques inférieurs à 0.45µm susceptibles de produire du Hg^0 sous l'action de la lumière?
- ◇ Outre la quantité, la qualité du spectre solaire joue un rôle très important dans la réduction du Hg(II) . Pour les eaux du marais de la Baie St-François, le rayonnement visible (400 et 750 nm) est prédominant pour la formation du MGD et les rayons UV B (280 à 315nm) comptent pour le tiers dans la photoproduction.
- ◇ *Ceratophyllum* sp. serait capable de freiner la production de MGD en adsorbant ou absorbant le Hg(II) et de diminuer la quantité de MGD dans l'eau en oxydant et en adsorbant ou absorbant le Hg^0 .
- ◇ Les épiphytes semblent limiter l'action du macrophyte soit parce qu'elles produisent une quantité de MGD soit parce qu'elles limitent l'accès du Hg(II) et du Hg^0 au macrophyte qui peut moins l'absorber, l'adsorber ou l'oxyder.
- ◇ L'eau de surface de la baie St-François inoculée avec du MeHg ne produit pas de MGD. Il n'y pas de photodéméthylation produisant du MGD.
- ◇ Enfin, les sédiments peuvent produire du MGD en milieu anoxique de façon abiotique et aussi une part de la production est probablement induite par les bactéries.

6 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Comprendre l'influence des macrophytes submergées (e.g. *Ceratophyllum* sp.) et des épiphytes associées sur les processus d'oxydo-réduction du MGD est crucial pour confirmer le potentiel de réduction du Hg(II) d'un système aquatique marécageux. À l'heure où tout le monde parle des marais filtrants, le potentiel épurateur des marais face au Hg risque d'être amoindri si certains macrophytes limitent l'évasion du MGD par l'oxydation du Hg^0 ou l'absorption du Hg^0 et/ou du Hg(II). Dans ce cas-ci le Hg serait rendu plus biodisponible pour la chaîne trophique.

L'étude de l'écosystème, représenté par le marais de la baie St-François, a permis de mettre en évidence plusieurs points en relation avec la production du MGD.

En surface, les processus de photoréduction sont majoritairement dirigés par l'intensité lumineuse et la présence de macrophytes. Cette étude a pu montrer que les profils de MGD sont différents d'un banc de macrophytes à un autre. Mais que les fonds anoxiques et les sédiments sont une zone de production importante de MGD.

En revanche, le potentiel producteur de MGD est réduit par la présence de macrophytes submergées. Ces dernières limitent la diffusion du MGD en adsorbant ou absorbant le Hg^0 ou le Hg(II) ou encore en oxydant le Hg^0 . Ceci diminue l'évasion du MGD vers l'atmosphère et augmente les risques de voir le Hg entrer dans la chaîne trophique.

Le dessin suivant (Figure 37) illustre le rôle potentiel de *Ceratophyllum* sp., une macrophyte submergée étudiée à la baie St-François, sur le cycle du Hg et les différentes autres sources de production de MGD (lumière et sédiment).

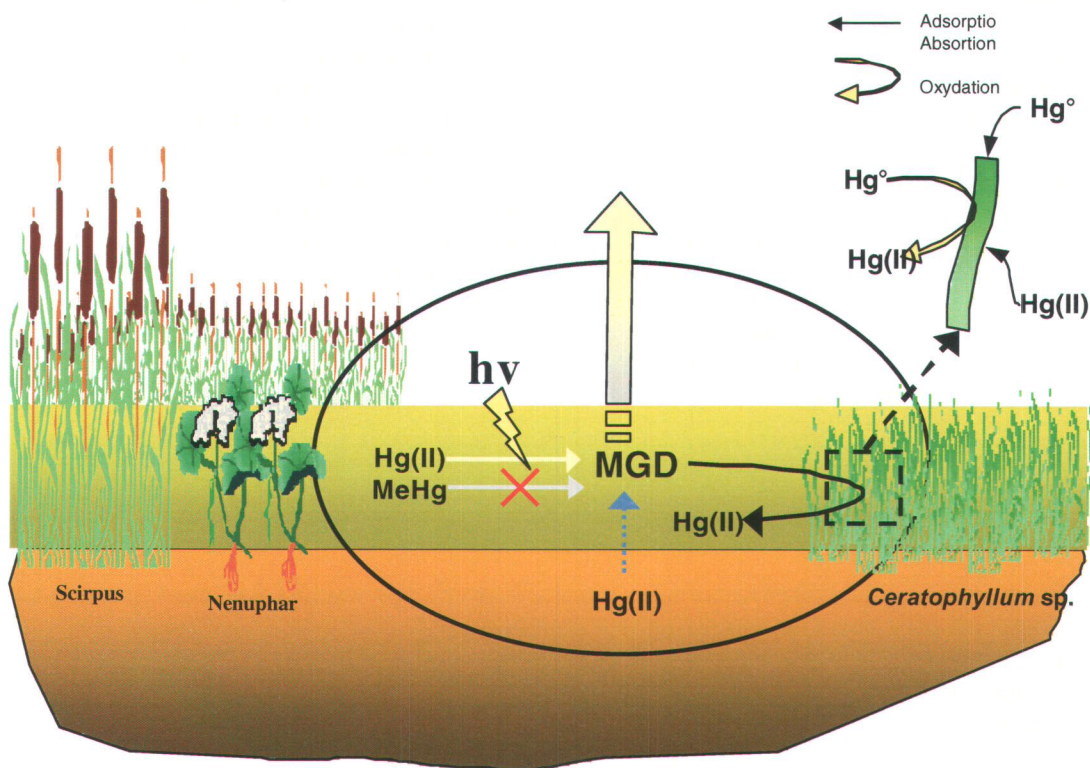


Figure 37 : Illustration de la production de MGD à la surface et des influences d'un banc de *Ceratophyllum sp.* sur la production du MGD (cas du marais de la baie St-François).

Pour l'avenir, Il serait intéressant d'utiliser un isotope stable de Hg^0 et de $Hg(II)$, à des concentrations naturelles, pour suivre simultanément la réduction et l'adsorption du $Hg(II)$ et l'oxydation et l'absorption du Hg^0 par une macrophyte submergée. Cette approche expérimentale permettrait, entre autres, de déterminer le rôle de la photosynthèse sur la réduction du $Hg(II)$ et l'oxydation du Hg^0 en utilisant des inhibiteurs spécifiques.

RÉFÉRENCES

- Alberts A.A., J.E. Schindler, R.W. Miller et D.E. Nutter. Elemental mercury evolution mediated by humic acid. *Science* 1974;184:895–897.
- Allard, B. et I. Arsenie. Abiotic reduction of mercury by humic substances in aquatic system: an important process for the mercury cycle. *Water Air Soil Pollut.* 1991; 56: 457 à 464.
- Amyot M, G. Mierle, D.R.S. Lean et D.J. McQueen. Sunlight-induced formation of dissolved gaseous mercury in lake waters. *Environ Sci Technol* 1994; 28: 2366 à 2371.
- Amyot M, G. Mierle, D.R.S. Lean et D.J. McQueen. Effect of solar radiation on the formation of dissolved gaseous mercury in temperate lakes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1997; 61(5): 975 à 987.
- Amyot M, D.R.S. Lean, L. Poissant et M. Doyon. Distribution and transformation of elemental mercury in the St. Lawrence River and Lake Ontario. *Can J Fish Aquat Sci* 2000; 57 (Suppl 1): 155 à 163.
- Amyot, M., J.C. Auclair, L. Poissant.. In situ high temporal resolution analysis of elemental mercury in natural water. *Anal. Chim. Acta.* 2001; 447 : 153-159.
- Arisz, W. H.. Symplasm theory of salt uptake into and transports in parenchymatic tissues. *Recent Advances in Botany* 1961; 11: 1125 à 1128
- Baeyens W., Leermakers M., Dedeurwaerder H. et Larsens P. Modelization of the mercury fluxes at the air-sea interface. *WASP* 1991; 56: 731 à 744.
- Baeyens W, Leermakers M. Elemental mercury concentrations and formation rates in the Scheldt estuary and the North Sea. *Marine Chemistry* 1998; 60 (3-4): 257 à 266.
- Baldi, F.. Microbial transformation of mercury species and their importance in the biogeochemical cycle of mercury. In: A. Sigel and H. Sigel (Editor), *Metal Ions in Biological Syst*, 1997; 34, Marcel Dekker, pp. 213 à 257.

- Barkay, T., M. Gillman, et R.R. Turner. Effects of dissolved organic carbon and speciation of Hg(II) on bioavailability of mercury. *Appl. Environ. Microbiol.* 1997; 63: 4267 à 4271.
- Ben-Bassat, D. et Mayer A.M.. Volatilization of mercury by algae. *Physiol. Plant* 1978; 33, 128 à 132
- Beucher C, Wong-Wah-Chung P, Richard C, Mailhot G, Bolte M, Cossa D . Dissolved gaseous mercury formation under UV irradiation of unamended tropical waters from French Guyana. *Sci Tot Environ.* 2002; 290 (1-3): 131 à 138.
- Biswajit Pal et Parisa A. Ariya. Studies of ozone initiated reactions of gaseous mercury: kinetics, product studies, and atmospheric implications. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2004; 6: 572 à 579
- Browne, C.L., et S.C. Fang.. Uptake of mercury vapor by wheat. *Plant Physiol.* 1978; 61:430 à 433.
- Cardwell, A.J. Hawker, D.W. & Greenway, M. Metal accumulation in aquatic macrophytes from southeast Queensland, Australia. *Chemosphere.* 2002; 48: 653 à 663.
- Choi MH, Cech JJ, Lagunas-Solar MC. Bioavailability of methylmercury to Sacramento blackfish (*Orthodon microlepidotus*): Dissolved organic carbon effects. *Environ Toxi Chem.* 1998; 17 (4): 695 à 701.
- Costa M, Liss PS. Photoreduction of mercury in sea water and its possible implications for Hg-0 air-sea fluxes . *Mar Chem.* 1999; 68 (1-2): 87 à 95.
- Crowder A.. Acidification, metals and macrophytes. *Environ Pollut.* 1991; 71: 171 à 203.
- Denny, P.. Solute movement in submerged angiosperms. *Biol Rev.* 1980; 55: 65 à 92.
- Denny, P.. Mineral cycling by wetland plants: a review. *Archiv fur Hydrobiologie Beih.* 1987; 27: 1 à 25.

- Driscoll, C. T., Lehtinen, M. D. et Sullivan, T. J.. Modeling the acid-base chemistry of organic solutes in Adirondack, New York, lakes. *Wat. Resour. Res.* 1994; 30: 297 à 306.
- Driscoll CT, Blette V, Yan C, Schofield CL, Munson R, Holsapple J .. The role of dissolved organic-carbon in the chemistry and bioavailability of mercury in remote Adirondack lakes. *Water Air Soil Pollut.* 1995; 80 (1-4): 499 à 508.
- Du, S., et F.C. Fang.. Catalase activity of C3 and C4 species and its relationship to mercury vapor uptake. *Environ Exp Bot.* 1983; 23: 347.
- Du, S.-H., et Fang, S.C.. Uptake of elemental mercury vapor by C3 and C4 species. *Environ Exp Bot.* 1982; 22(4): 437 à 443.
- Dunbabin, J. et Bowmer, K.. Potential use of constructed wetlands for treatment of industrial wastewaters containing metals. P151-168. *Sci Tot Environ.* 1992; 111: 2 à 3.
- Ebinghaus, R., R.M. Tripathi, D. Wallschlager et S.E. Lindberg, 1999. Natural and anthropogenic mercury sources and their impact on the air-surface exchange of mercury on regional and global scales. In: Ebinghaus, R., R.R. Turner, L.D. de Lacerda, O. Vasiliev et W. Salomons (eds), *Mercury Contaminated Sites: Characterization, Risk Assessment and Remediation*, Springer-Verlag, New York. Lacerda, O. Vasiliev et W. Salomons (eds), *Mercury Contaminated Sites: Characterization, Risk Assessment and Remediation*, Springer-Verlag, New York. Pp. 1 à 50.
- Fitzgerald, W.F., Engstrom, D.R., Mason, R.P., et Nater, W.A.. The case for atmospheric mercury contamination in remote areas. *Environ. Sci. Technol.* 1998; 32: 1 à 7.
- Fitzgerald W. F.. Global biogeochemical cycling of mercury,. In: R.J. Allan et J.O. Nriagu. (eds). *Proc. 9th Intern. Conf. Heavy Metals in the Environment*, Toronto, 1993: 320-323

- Fitzgerald, W.F. et G.A. Gill. Subnanogram determination of mercury by two-stage gold amalgamation applied to atmospheric analysis. *Anal. Chem.* 1979; 51: 1714 à 1720.
- Fujita, S.H., H. Horii et S. Taniguchi. Pulse photolysis of mercuric ion in aqueous solutions. *J Phys Chem.* 1973; 77: 2868 à 28713
- Galloway M.E. et B. A. Branfireun. Mercury dynamics of a temperate forested wetland . *Sci Tot Environ.* 2004; 325, 239-254
- Gårdfeldt, K., Sommar, J., Strömberg, D., Feng , X.. Oxidation of atomic mercury by hydroxyl radicals and photoinduced decomposition of methylmercury species in the aqueous phase. *Atmos Environ.* 2001; 35, 3039 à 3047.
- Gilmour CC, Riedel GS, Ederington MC, Bell JT, Benoit JM, Gill G.A. et Stordal M.C. Methylmercury concentrations and production rates across a trophic gradient in the northern Everglades. *Biogeochem.* 1998. 40 (2-3): 327 à 345
- Gong JM, Lee DA, Schroeder JI .Long-distance root-to-shoot transport of phytochelatins and cadmium in *Arabidopsis* .*Proceedings of the national academy of sciences of the united states of America.* 2003; 100 (17): 10118 à 10123
- Grigal DF, Kolka RK, Fleck JA, Nater EA . .Mercury budget of an upland-peatland watershed .*Biogeochem.* 2000; 50 (1): 95 à 109
- Grill, E., E.-L. Winnacker, et M.H. Zenk.. Phytochelatins, the principal heavy-metal complexing peptides of higher plants. *Science.* 1985; 230:674 à 676.
- Gustin MS, Taylor GE, Maxey RA. Effect of temperature and air movement on the flux of elemental mercury from substrate to the atmosphere. *J Geophys Res-Atmos.* 1997; 102 (D3): 3891 à 3898
- Hanson PJ, Linberg SE, Tabberer TA, OwensS JG, Kim KH . Folliar exchange of mercury-vapor : Evidence for a compensation point. *Water Air Soil Pollut.* 1995; 80 (1-4): 373 à 382

- Ilverfeldt A. et Persson I. The solvation thermodynamics of methylmercury (II) species derived from measurements of the heat of solution and the Henry's law constant, *Inorg. Chim Acta*. 1985; 103, 113 à 119.
- Iwahori K, Takeuchi F, Kamimura K, Sugio T. Ferrous iron-dependent volatilization of mercury by the plasma membrane of *Thiobacillus ferrooxidans*. *Appl Environ Microbiol*. 2000; 66 (9): 3823 à 3827
- Jackson, L.J., Rasmussen, J.B., Peters, R.H., et Kalff, J.. Empirical relationships between the element composition of aquatic macrophytes and their underlying sediments. *Biogeochem*. 1991; 12: 71 à 86.
- Jackson, L.J., Kalff, J., et Rasmussen, J.B.. Sediment pH and redox potential affect the bioavailability of Al, Cu, Fe, Mn, and Zn to rooted aquatic macrophytes. *Can. J. Fish. Aquat. Sci*. 1993; 50: 143 à 148.
- Jackson, L.J.. Paradigms of metal accumulation in rooted aquatic vascular plants. *Sci. Total Environ*. 1998; 219: 223 à 231.
- Jacobs LA, Klein SM, Henry EA. Mercury cycling in the water column of a seasonally anoxic urban lake (ONONDAGA Lake, NY). *Water Air Soil Pollut*. 1995; 80 (1-4): 553 à 562
- James HJ et Birge EA. A laboratory study of the absorption of light by lake waters. *Trans Wis Acad Sci Arts Lett*. 1938; 31: 1 à 154
- Jensen, S. et Jernelöv, A.. Biological methylation of mercury in aquatic organisms. *Nature*. 1969; 223, 753 à 754
- Johnston, C. A. (1993). Mechanisms of water wetland water quality interaction. In G. A. Moshiri (Ed). *Constructed wetlands for water quality improvement*. Lewis Publishers Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo.
- Kim J. P. et Fitzgerald W. F.. Sea-air partitioning of mercury in the Equatorial Pacific Ocean. *Science*. 1986; 231, 1131 à 1133
- Kothny, E.L.. The three-phase equilibrium of mercury in nature. *Trace Elements in the Environment*. 1973; 123:48 à 80.

- Kozuchowski J. et D.L. Johnson. Gaseous mercury emission from an aquatic vascular plant. *Nature*. 1978; 274: 468 à 469.
- Kunkely H, Horvath O, Vogler A . Photophysics and photochemistry of mercury complexes. *Coordination Chem Rev*. 1997; 159: 85 à 93
- Kuwabara, J.S., Marvin-Dipasquale, M., Praskins, W., Byron, E., Topping, B.R., Carter, J.L., Fend, S.V., Parchaso, F. and Krabbenhoft, D.P., 2002, Flux of dissolved forms of mercury across the sediment-water interface in Lahontan Reservoir, Nevada: U.S. Geological Survey Water Resources Investigations Report 02-4138, 48
- Lalonde JD, Amyot M, Kraepiel AML, Morel FMM. Photooxidation of Hg(0) in artificial and natural waters. *Environ Sci Technol*. 2001; 35:1367 à 1372.
- Lalonde, J.D., M. Amyot, J. Orvoine, F.M.M. Morel, J.C. Auclair, P.A. Ariya.. Photo-induced oxidation of Hg(0)aq in the waters of the St. Lawrence River. *Environ. Sci. Technol*. 2004; 38: 508 à 514.
- Lamborg, C., K. Rolffhus, W. Fitzgerald, et G. Kim, Atmospheric cycling and air-sea exchange of mercury species in the South and equatorial Atlantic Ocean, *Deep Sea Res*. 1999; Part II, 46, 957 à 977,.
- Lanzillotta, E., Ceccarini, C., Ferrara, R., Dini, F. & Banchetti, R.. Importance of the biogenic organic matter in photo-formation of dissolved gaseous mercury in a culture of the marine diatom *Chaetoceros* sp. *Sci Total Environ*. 2004; 318: 211 à 221.
- Lean DRS et Siciliano SD. Production of methylmercury by solar radiation. *J phys IV*. 2003; 107: 743 à 747 part 2,
- Lee, Y. H. et H. Hultberg.. Methylmercury in some Swedish surface waters. *Environ. Sci Technol*. 1990; 9:833 à 841.
- Leonard, T. L., Taylor, G.E., Gustin, M. S., Fernandez, G.C. J.. Mercury and plants in contaminated soils: 1. Uptake, partitioning and flux to the atmosphere. *Env Tox and Chem*. 1998; 17: 2063 à 2071.
- Lin, C. J.; Pehkonen, S. O. The chemistry of atmospheric mercury: a review. *Atmos. Environ*. 1999; 33, 2067 à 2079.

- Lin, C.J., Pehkonen, S.O.. Aqueous free radical chemistry of mercury in the presence of iron oxides and ambient aerosol. *Atmos. Environ.* 1997; 31 (24): 4125 à 37.
- Lindberg SE, Dong WJ, Meyers T. Transpiration of gaseous elemental mercury through vegetation in a subtropical wetland in Florida. *Atmos Environ.* 2002; 36 (33): 5207 à 5219
- Lindberg SE, Vette AF, Miles C, et al.. Mercury speciation in natural waters: Measurement of dissolved gaseous mercury with a field analyzer. *Biogeochem.* 2000; 48 (2): 237 à 259
- Lindberg SE, Meyers TP, Munthe J. Evasion of mercury vapor from the surface of a recently limed acid forest lake in Sweden. *Water Air Soil Pollut.* 1995; 85 (2): 725 à 730
- Lindberg, S. E. 1996. Forests and the Global Biogeochemical Cycle of Mercury: The Importance of Understanding Air/vegetation Exchange Processes. IN: Baeyens, W., Ebinghaus, R., Vasiliev, O. (eds.): *Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances*. NATO-ASI-Series, Vol. 21, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 359 à 380.
- Lindberg SE, Zhang H. Air/water exchange of mercury in the Everglades II: measuring and modeling evasion of mercury from surface waters in the Everglades Nutrient Removal Project . *Sci Total Environ.* 2000; 259 (1-3): 135 à 143
- Lindberg SE, Kim KH, Meyers T, Owens JG. Micrometeorological gradient approach for quantifying air-surface exchange of mercury- vapor: Tests over contaminated soils. *Environ Sci Techol.* 1995; 29 (1): 126 à 135.
- Lindberg SE, S. Brook,, C.-J. Lin, K.j. Scott, M.S. Landis, R.K. Stevens, M. Goodsite, et A. Richter. Dynamic oxidation of gaseous mercury in the artic troposphere at polar sunrise. *Environ. Sci. Technol.* 2002; 36(6): 1245-1256.
- Lindqvist, O. et Roghe H. Atmospheric mercury: A review. *Tellus.* 1985; 37b: 136-159
- Liss et Slater. *Nature.* 1974, 247, 181.

- Magos, L., Halbach, S., et Clarkson, T.W. () Role of catalase in the oxidation of mercury vapor. *Biochem. Pharmacol.* 1978; 27: 1373 à 1377.
- Mason, R.P., O'Donnelle, J. et Fitzgerald, W.F., 1994. Elemental mercury cycling within the mixed layer of the Equatorial Pacific Ocean, in: *Mercury Pollution, Integration and Synthesis*, C. Watras, J. Huckabee (eds), Lewis Publishers, Boca Raton, PP. 83 à 99.
- Mason, R.P., Fitzgerald, W.F., et Morel, F.F.M.. The biogeochemical cycling of elemental mercury: anthropogenic influences. *Geochim. cosmochim. Acta.* 1994; 58: 3191 à 3198.
- Mason, R.P., Morel, F.M.M., et Hemond, H.F.. The role of microorganisms in elemental mercury formation in natural waters. *Water Air Soil Pollut.* 1995; 80: 775 à 787.
- Mason RP, Fitzgerald WF. The distribution and biogeochemical cycling of mercury in the Pacific Ocean deep sea. *Oceanogr Res.* 1993; 40 (9): 1897 à 1924
- Fitzgerald W.F. et Mason R.P.. The global mercury cycle: oceanic and anthropogenic aspects, in *Global and regional mercury cycles: sources, fluxes and mass balances*, e.a. Bayens W., Editor. 1994. P. 85 à 108.
- Matagi S. V. Swai D. et Mugabe R.. A review of heavy metal removal mechanisms in wetlands. *Afr. J. Trop. Hydrobiol. Fish.* 1998; 8: 23 à 35.
- Matthiessen A.. Reduction of divalent mercury by humic substances: kinetic and quantitative aspects. *Sci Total Environ.* 1998; 213 (1-3): 177 à 183.
- Mierle G, Ingram R.. The role of humic substances in the mobilization of mercury from watersheds. *Water Air Soil Pollut.* 1991; 56: 349 à 357.
- Miskimmin, B.M., Rudd, J.W.M., et Kelly, C.A.. Influence of dissolved organic carbon, pH, and microbial respiration rates on mercury methylation and demethylation in lake water. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 1992; 49: 17 à 22.
- Mitsch, W.J. & Gosselink, J.G., 2000. *Wetlands*. Third Edition, John Wiley & Sons, Inc. New York, p 920.

- Morel, F.M.M., Kraepiel, A.M.L., et Amyot, M. The cycle and bioaccumulation of mercury. *Annu Rev Ecol Syst.* 1998; 29:543 à 566.
- Morse, J. W. et G. W. Luther, III.. Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochimica Cosmochimica Acta.* 1999; 63: 3373 à 3378.
- Muller, G.,. Chemical decontamination of dredged materials, combustion residues, soil and other materials contaminated with heavy metals. In Wolf, W. J. van de Brink and Colon F. J. Eds; 2nd international TNO/BMFT conference on contaminated soil. 1988; 2: 1439 à 1442. Kluwer Dorrecht.
- Munthe J, Xiao ZF, Lindqvist O.. The aqueous reduction of divalent mercury by sulfite. *Water Air Soil Pollut.* 1991; 56: 621 à 630.
- Munthe J, McElroy WJ.. Some aqueous reactions of potential importance in the atmospheric chemistry of mercury. *Atmos Environ.* 1992;26 (4): 553 à 557
- Munthe J. The aqueous oxidation of elemental mercury by ozone. *Atmos. Environ.* 1992; 26A, 1461-1468.
- Nazaret S, Jeffrey WH, Saouter E, Vonhaven R, Barkay T. MerA gene expression in aquatic environments measured by messenger RNA production and Hg(II) volatilization.. *Appl Environ Microbiol.* 1994; 60 (11): 4059 à 4065
- Nriagu JO.. Mechanistic steps in the photoreduction of mercury in natural waters. *Sci Total Environ.* 1994; 154 (1): 1 à 8.
- Ogata, M. et H. Aikoh.. Mechanism of metallic mercury oxidation in vitro by catalase and peroxidase. *Biochem. Pharmacol.* 1984; 33:493 à 496.
- Oremland, R.S., Culbertson, C.W., et Winfrey, M.R.. Methylmercury decomposition in sediments and bacterial cultures: involvement of methanogens and sulfate reducers in oxidative demethylation. *Appl. Environ. Microbiol.* 1991; 57: 130 à 137.
- Pacyna JM, Pacyna EG, Steenhuisen F, Wilson S.. Mapping 1995 global anthropogenic emissions of mercury. *Atmos Environ.* 2003; 37: S109 à S117.

- Pehkonen SO, Lin CJ.. Aqueous photochemistry of mercury with organic acids. *J Air Waste Manag Assoc.*1998; 48 (2): 144 à 150.
- Peretyazhko T. "Formation de Hg^0 dans des milieux anoxique tropicaux (lacs, sol)"
Thèse de doctorat. Université de Grenoble France. 2002.
- Petticrew, E.L. et J. Kalff.. Water flow and clay retention in submerged macrophyte beds. *Can J Fish Aquat Sci.* 1992; 49:2483 à 2489.
- Poissant L, Beauvais C, Pilote M.. Mercury gas exchange from aquatic plants. *J Phys IV.* 2003; 107: 1075 à 1078 Part 2.
- Poissant L., Pilote M., Xiaohong X., Zhang H., Beauvais C.. Atmospheric mercury speciation and deposition in the Bay St. François wetlands. *J Geophys Res.* 2004; 109, D11301,doi : 10.1029/2003jd004364.
- Poissant L. Les échanges surface-atmosphère du mercure gazeux dans l'écosystème lac Ontario/fleuve Saint-Laurent. *Rev. Sci. Eau.* 2002; 15: 229 à 239.
- Poulain, A.J., M. Amyot, D. Findlay, S. Telor, T. Barkay, H. Hintelmann.. Biological and photochemical production of dissolved gaseous mercury in a boreal lake. *Limnol. Oceanogr.* 2004 in press.
- Radstrom, P., Skold, O., Swedberg, G., Flensburg, J., Roy, P.H. and Sundstrom, L.. Transposon Tn5090 of the plasmid R751, which carries integron, is related to Tn7, Mu, and the retroelements. *J. Bacteriol.* 1994; 176: 3257 à 3268.
- Ravichandran M., Araujo R., Zepp R.G.. Role of humic substances on the photochemical reduction of mercury. *Am. Chem. Soc. Div. Environ. Chem.* 2000; 40 (2), 641 à 642
- Ravichandran M.,. Interactions between mercury and dissolved organic matter: a review. *Chemosphere.* 2004; 55, Issue 3, 319 à 331
- G.M. Richardson, I.A. Mitchell, M. Mah-Paulson, T. Hackbarth et R.G. Garrett. Natural emissions of mercury to the atmosphere in Canada *Environ. Rev.* 2003; 11, numéro 1, 17 à 36

- Riddle, S. G., Tran, H. H., DeWitt, J. G. et Andrews, J. C.; Field Laboratory and X-ray Absorption Spectroscopic Studies of Mercury Accumulation by Water Hyacinths, Environ. Sci Technol. 2002; 36, 1965 à 1970
- Robison J.B et O.H. Tuovinen,. Mechanisms of microbial resistance and detoxification of mercury and organomercury compounds: physiological, biochemical and genetic analysis. Microbiol rev 1984; 48(2): 95 à 124
- Sarica, J., M. Amyot, L. Hare, P. Blanchfield, R.A.(Drew) Bodaly, H. Hintelmann, M. Lucotte.. Mercury transfer from fish carcasses to scavengers in boreal lakes: the use of stable isotopes of mercury Environ. Pollution. 2004 in press
- Sawidis T, Chettri MK, Zachariadis GA, Stratis JA.. Heavy metals in aquatic plants and sediments from water systems in Macedonia, Greece. Ecotoxicolog Environ Safety. 1995; 32: 73 à 80.
- Schroeder WH, Munthe J.. Atmospheric mercury: An overview. Atmos Environ. 1998; 32 (5): 809-822
- Schuster, P.F., Krabbenhoft, D.P., Naftz, D.L., Cecil, L.D., Olson, M.L., DeWild, J.F., Susong, D.D., Green, J.R., and Abbott, M.L.. Atmospheric mercury deposition during the last 270 years: a glacial ice core record of natural and anthropogenic sources. Environ Sci Technol. 2002; 36: 2303-2310.
- Seigneur C, Wrobel J, Constantinou E.. A chemical kinetic mechanism for atmospheric inorganic mercury. Environ Sci Techonol. 1994; 28 (9): 1589 à 1597
- Sellers P., C.A. Kelly J.W.M. Rudd et A.R. MacHutchon.. Photodegradation of methylmercury in lakes. Nature. 1996; 380: 694 à 697.
- Sharpe, V., et P. Denny.. Electron microscope studies on the absorption and localization of lead in the leaf tissue of *Potamogeton pectinatus* L. J. Exp. Bot. 1976; 27:1,155 à 1,162.
- Siciliano SD, O'Driscoll NJ, Lean DRS. Microbial reduction and oxidation of mercury in freshwater lakes. Environ Sci Technol 2002;36:3064 à 3068.

- Siegel, S.M., Siegel, B.Z., Lipp, C., Kruckeberg, A., Towers, G.H.N. and Waren, H.. Indicator plant-soil mercury patterns in a Hg-rich mining area of British Columbia. *Water, Air & Soil Poll.* 1985; 25: 73 à 85.
- Smith T, Pitts K, McGarvey JA, Summers AO. Bacterial oxidation of mercury metal vapor, Hg(0). *Appl Environ Microbiol.* 1998; 64(4):1328 à 32.
- St-Cyr L, Campbell PGC. Bioavailability of sediment-bound metals for *Vallisneria americana* Michx, a submerged aquatic plant, in the St. Lawrence River. *Can J Fish Aquat Sci.* 2000 ;57 (7): 1330 à 1341
- Suda I, Suda M, Hirayama K. Degradation of methyl and ethyl mercury by single oxygen generated from seawater exposed to sunlight or ultraviolet light. *Arch Toxicol.* 1993; 67 (5): 365 à 368
- Sullivan, K.A.; Mason, R.P.. The concentration and distribution of mercury in Lake Michigan. *Sci Total Environ.* 1998; 213(1-3): 213 à 228.
- Thomas, E.A.; Sauerstoffminima und Stoffkreisläufe im ufernahen Oberflächenwasser des Zürichsees (Cladopora- und Phragmites-Gürtel). *Monatsbull. Schweiz. Ver. Gas-Wasser- fachmännern.* 1960; 6: 1 à 8 (dans Wetzel 3^{ième} Édition).
- Thompson-Roberts ES, Pick FR, Hall GEM. Total Hg in water, sediment, and four species of aquatic macrophytes in the St. Lawrence River, near Cornwall, Ontario. *J F Great Lakes Res.* 1999; 25 (2): 294 à 304
- Vandal, G.M. et Fitzgerald, W.F.. Mercury in Narragansett Bay (Rhode Island, USA) and Tributaries. *Water Air Soil Pollut.* 1995; 80, 679 à 682
- Varekamp J.C et Buseck P.R.. Global mercury flux from volcanic and geothermal sources. *Appl. Geochem.* 1986; 1: 65-73.
- Verdon, R.-D., D. Brouard, C, Demers, R. Lalumiere, M. Laperle and R. Schtagne.. Mercury evolution (1978-1988) in fishes of the La Grande hydroelectric complex, Quebec, Canada. *Water Air Soil Pollut.* 1991; 56: 405 à 417

- Wang WH, Huang YB, Liu JH, Peng A. Effect of some environmental factors on mercury(II) reduction by suspended particulate matter-associated *Kluyvera cryocrescens* biofilms in waterbodies. *Water Environ Res.* 2002; 74 (1): 77 à 81
- Watras, C.J., Morrison, K.A., et Bloom, N.S.. Chemical correlates of Hg and methyl Hg in northern Wisconsin lakes under ice-cover. *Water Air Soil Pollut.* 1995; 84: 253 à 267.
- Weber J.. Review of possible paths for abiotic methylation of mercury in the aquatic environment. *Chemosphere.* 1993;26, 2063 à 2077.
- Weis JS, Weis P. Metal uptake, transport and release by wetland plants: implications for phytoremediation and restoration. *Environ Int.* 2004; 30 (5): 685 à 700
- Wetzel R.G., *Limnology, Lake and river ecosystems* 3^{ième} édition. 2001.
- Wigfield D.C et S. Tse. Kinetic and mechanism of the oxidation of mercury by peroxidase. *Can. J. Chem.* 1985; 63:2940 à 2944
- Wren, C.D., Scheider, W.A., Wales, D.L., Muncaster, B.W., et Gray, I.M.. Relation between mercury concentrations in walleye (*Stizostedion vitreum vitreum*) and northern pike (*Esox lucius*) in Ontario lakes and influence of environmental factors. *Can J Fish Aquat Sci.* 1991; 48: 132 à 139
- Xiao Z.F., J. Munthe, D. Strömberg et O. Lindqvist,. Photochemical behavior of inorganic mercury compounds in aqueous solution, 1994: 581 à 592. In (eds) C.J. Watras et J.W. Huckabee. *Mercury pollution: Integration and synthesis*, Lewis Publishers Inc, MI USA.
- Xiao ZF, Strömberg D, Lindqvist O. Influence of humic substances on photolysis of divalent mercury in aqueous solution. *Water Air Soil Pollut.* 1995; 80 (1-4): 789 à 798
- Yamamoto M.. Stimulation of elemental mercury oxidation in the presence of chloride ion in aquatic environments. *Chemosphere.* 1996; 32 (6): 1217 à 1224

- Zhang H, Lindberg SE. Air/water exchange of mercury in the Everglades I: the behavior of dissolved gaseous mercury in the Everglades Nutrient Removal Project . Sci Total Environ. 2000; 259 (1-3): 123-133
- Zhang H, Lindberg SE. Sunlight and iron(III)-induced photochemical production of dissolved gaseous mercury in freshwater . Environ Sci Technol. 2001; 35 (5): 928-935
- Zilloux, E.J., D.B. Porcella, et J.M. Benoit.. Mercury cycling and effects in freshwater wetland ecosystems. Environ. Toxicol. Chem. 1993; 12:2245-2264.